

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-363554

(43)Date of publication of application : 18.12.2002

(51)Int.Cl.

C09K 11/64  
C04B 35/599  
C09K 11/80

(21)Application number : 2001-171831

(71)Applicant : NATIONAL INSTITUTE FOR MATERIALS  
SCIENCE

(22)Date of filing : 07.06.2001

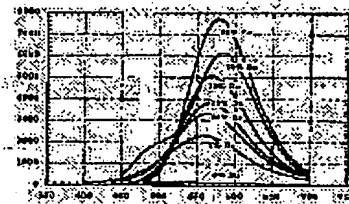
(72)Inventor : MITOMO MAMORU  
ENDO TADASHI  
UEDA KYOTA

(54) ACID NITRIDE PHOSPHOR ACTIVATED WITH RARE EARTH ELEMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an acid nitride phosphor activated with a rare earth element, which can realize a white LED with a higher luminance, using a blue LED as the light source.

SOLUTION: This phosphor is represented by the general formula:  $\text{Me}_x\text{Si}_{12-(m+n)}\text{Al}_{(m+n)}\text{O}_n\text{N}_{16-n}\text{Re}_1\text{yRe}_2\text{z}$ , wherein a part or the whole of the metal(s) Me (Me is Ca, Mg, Y, or one or more of lanthanide metals except La and Ce) capable of forming a solid solution with  $\alpha$ -sialon is substituted by lanthanide metal(s), Re1 (Re1 is one or more of Ce, Pr, Eu, Tb, Yb, and Er) serving as a luminescent center, or two kinds of lanthanide metals Re1 and a coactivator comprising Re2 (Re2 is Dy).



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

25.02.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3668770

[Date of registration]

22.04.2005

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

BEST AVAILABLE COPY

**\* NOTICES \***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

[Claim(s)]

[Claim 1] General formula: The metal Me (Me) which is shown by  $\text{Me}_x\text{Si}_{12-(m+n)}\text{aluminum}_{(m+n)}\text{OnN}_{16-n}\text{Re}_1\text{yRe}_2\text{z}$ , and dissolves to alpha sialon The lanthanide metal: Re. 1 (Re1) with which kinds or two sorts or more of a part or all of a lanthanide metal except calcium, Mg, Y, or La and Ce take the lead in luminescence The acid nitride fluorescent substance which made the rare earth elements characterized by being the fluorescent substance permuted by Re2 (Re2 is Dy) as a kind; two sorts or more, or two kinds of lanthanide metals Re. 1 and co-activating agent of; Ce, Pr, Eu, Tb, Yb, or Er activate.

[Claim 2] The acid nitride fluorescent substance which made  $0.6 < m < 3.0$  and the rare earth elements according to claim 1 which are  $0 \leq n < 1.5$  activate when Metal Me was bivalence.

[Claim 3] The acid nitride fluorescent substance which made  $0.9 < m < 4.5$  and the rare earth elements according to claim 1 which are  $0 \leq n < 1.5$  activate when Metal Me was trivalence.

[Claim 4]  $m = 1.5$  and  $n = 0.75$  — it is —  $2.25\text{O}_{0.75}\text{N}_{15.25}$  of empirical formula:  $\text{Me}_x\text{Si}_{9.75}\text{aluminum:Re}_1\text{yRe}_2\text{z}$  — setting —  $0.3 < x+y < 0.75$  and  $0.01 < y+z < 0.7$  (however,  $y > 0.01$ ,  $0.0 \leq z < 0.1$ ) thru/or 3 — the acid nitride fluorescent substance which made either activate the rare earth elements of a publication.

[Claim 5]  $0.3 < x+y+z < 1.5$ ,  $0.01 < y < 0.7$ , and the acid nitride fluorescent substance that made the rare earth elements according to claim 4 which are  $0.0 \leq z < 0.1$  activate.

[Claim 6] claims 2 and 4 whose metals Me are calcium, or 5 — the acid nitride fluorescent substance which made either activate the rare earth elements of a publication.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] Invention of this application relates to the acid nitride fluorescent substance

which made rare earth elements activate. Invention of this application relates to the acid nitride fluorescent substance which enables high brightness-ization of the white light emitting diode (white LED), which makes the light source blue light emitting diode (blue LED), and which made rare earth elements activate in more detail.

[0002]

[Description of the Prior Art] An aluminate is further used as a parent ingredient and a silicate, phosphate (for example, apatite etc.), and the fluorescent substance that made these parent ingredient activate transition metals or a rare earth metal are known widely.

[0003] On the other hand, the transition metals which used the nitride or the acid nitride as the parent ingredient, or the fluorescent substance of rare earth metal activation is not known so much. As a nitride fluorescent substance, the magnesium silicon nitride ( $\text{MgSiN}_2$ ) which manganese activity alumimum nitride made the German patent No. 789,890 official report activate with rare earth elements again to reference "Izv.Akad.Nauk SSSR and Neorg.Master" (8) 17 and 1431-5 (1981) is indicated, for example. Recently The perverted URUTSU mold structure To  $\text{ZnSiN}_2$  which it has, Mn The red fluorescent substance made to activate () [ T.Endo et ] al. High pressure synthesis " of "periodic compound" and its optical and electrical properties", In T.Tsuruta, and M.Doyama and Seno (Editors), New Functionality Materials, Volume C, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, and pp.107-112 (1993), To  $\text{CaSiN}_2$ , Eu The red fluorescent substance made to activate () [ S.S.Lee. ] et al. Photoluminescence " and Electroluminescence Characteristic of  $\text{CaSiN}_2\text{:Eu}$ ", Proc.SPIE-Int.Soc.Opt.Eng., 3241, and 75-83. (1997) — further It is [ that the fluorescent substance which made  $\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8$  activate Eu is only reported, and ].

[0004] About an acid nitride fluorescent substance, the fluorescent substance (JP,60-206889,A) which uses beta sialon as a parent ingredient is begun. A silicate mineral and apatite structure To the Y-Si-O-N system compound acid silicon nitride which it has, Ce The fluorescent substance made to activate () [ J.W.H.van. ] Krevel et al. "Long wavelength  $\text{Ce}^{3+}$  emission in Y-Si-O-N materials", J.Alloys and Compounds, 268, and 272-277 (1998), Peta-alumina structure  $11\text{O}16\text{N}$  fluorescent substance of  $\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Al(s)}$  which it has () [ H. ] Hintzen et al. On the " Existence of Europium Aluminum Oxynitrides with a Magnetoplumbite or beta-Alumina-Type Structure", J.SolidState Chem., 142, 48-50 (1999), And S.R.Jansen et al. "Eu-Doped BariumAluminum Oxynitride With beta-Alumina-Type Structure as New Blue-EmittingPhosphor" and J.Electrochem.Soc., 146, and 800-806 (1999) are reported. recently — oxy-NATORA — the id — it is [ that the fluorescent substance which uses glass as a parent ingredient is only proposed, and ] (application for patent 2000-030280).

[0005] By the way, white LED has been used for the field as which the dependability of accident prevention lighting or a signalling lamp is required, the field expected small lightweight-ization like the back light of mounted lighting or liquid crystal, and the field for which visibility is needed like the destination guide plate of a station. The luminescent color of this white LED, i.e., the white light, is obtained with the color mixture of light, and it is a thing and the blue glow which blue LED of an InGaN system with a wavelength of 450-550nm which is a source of luminescence emits, and the yellow light which a fluorescent substance emits mix it.

[0006] As a suitable fluorescent substance for such white LED, the fluorescent substance which doped Ce is best used for the YAG system oxide shown by empirical formula:  $(\text{Y}, \text{Gd})_3(\text{aluminum}, \text{Ga})_5\text{O}_{12}$ . Coating of this fluorescent substance is thinly carried out to the front face of the blue LED chip of said InGaN system which is a source of luminescence.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, generally, the oxide system fluorescent substance has the fault that spectral intensity decreases remarkably, if excitation wavelength exceeds 400nm. Therefore, since the excitation energy of the YAG system oxide which is a fluorescent substance, and the excitation energy of white LED which coats the chip front face of InGaN system blue LED with the fluorescent substance which consists of YAG system oxide, and is obtained of blue LED of the light

source did not correspond and excitation energy was not changed efficiently, it was made difficult to produce white LED of high brightness.

[0008] Invention of this application makes it the technical problem to offer the acid nitride fluorescent substance which is made in view of the situation as above, and enables high brightness-ization of the white light emitting diode (white LED) which makes the light source blue light emitting diode (blue LED) and which made rare earth elements activate.

[0009]

[Means for Solving the Problem] By the artificers of invention of this application transposing the oxygen atom surrounding the surroundings of the rare earth elements which take the lead in luminescence to a nitrogen atom, and making the effect the electron of rare earth elements is influenced by the atom in the surroundings ease Technical knowledge that the location of excitation / luminescence peak which the conventional oxide system fluorescent substance shows shifts to a long wavelength side is acquired. Based on this technical knowledge, oxy-nitride RAIDO glass was used for the parent ingredient, and the fluorescent substance which has the excitation spectrum which also reaches a visible region ( $\leq 500$ micrometer) is proposed as above-mentioned (application for patent No. 030280 [ 2000 to ]).

[0010] And the result to which invention of this application considered existence of another oxide system fluorescent substance wholeheartedly on the basis of said technical knowledge, The metal Me (Me) which uses alpha sialon with nitrogen content higher than oxy-nitride RAIDO glass for a parent ingredient, and dissolves to the alpha sialon which is a parent ingredient The lanthanide metal Re 1 (Re1) with which kinds or two sorts or more of a part or all of a lanthanide metal except calcium, Mg, Y, or La and Ce take the lead in luminescence The crystalline acid nitride fluorescent substance permuted by Re2 (Re2 is Dy) as a kind, two sorts or more, or two kinds of lanthanide metals Re 1 and co-activating agent of Ce, Pr, Eu, Tb, Yb, or Er Invention of a header and this application was completed for making white LED of high brightness possible.

[0011] Invention of this application is shown by general formula:  $\text{MexSi}_{12-(m+n)}\text{aluminum}_{(m+n)}\text{OnN}_{16-n}\text{Re1yRe2z}$  as what solves the above-mentioned technical problem. The metal Me (Me) which dissolves to alpha sialon The lanthanide metal Re 1 (Re1) with which kinds or two sorts or more of a part or all of a lanthanide metal except calcium, Mg, Y, or La and Ce take the lead in luminescence The acid nitride fluorescent substance (claim 1) which made the rare earth elements characterized by being the fluorescent substance permuted by Re2 (Re2 is Dy) as a kind, two sorts or more, or two kinds of lanthanide metals Re 1 and co-activating agent of Ce, Pr, Eu, Tb, Yb, or Er activate is offered.

[0012] Moreover, invention of this application is offered as  $0.9 < m < 4.5$  and being  $[0 < n < 1.5]$  1 mode, when it being  $0.6 < m < 3.0$  and  $0 < n < 1.5$  when Metal's Me is bivalence (claim 2), or Metal Me is trivalent

[0013] Furthermore, about the acid nitride fluorescent substance which made the above rare earth elements activate, invention of this application is  $m = 1.5$  and  $n = 0.75$ , and is set to  $2.25\text{O}0.75\text{N}15.25\text{of}$  empirical formula:  $\text{MexSi}_{9.75}\text{aluminum:Re1yRe2z}$ .  $0.3 < x+y < 0.75$  and  $0.01 < y+z < 0.7$  It offers further that it is  $(y > 0.01, 0.0 < z < 0.1)$  (claim 4) and that it is  $0.3 < x+y+z < 1.5$ ,  $0.01 < y < 0.7$ , and  $0.0 < z < 0.1$  (claim 5) as one mode. [ however, ]

[0014] Invention of this application offers as one mode that Metal Me is calcium (claim 6) about invention concerning claims 2 and 4 or 5 further again. Hereafter, it explains in more detail about the acid nitride fluorescent substance which made the rare earth elements of invention of this application activate, an example being shown.

[0015]

[Embodiment of the Invention] The acid nitride fluorescent substance which made the rare earth elements of invention of this application activate The metal Me (Me) which is shown by general formula:  $\text{MexSi}_{12-(m+n)}\text{aluminum}_{(m+n)}\text{OnN}_{16-n}\text{Re1yRe2z}$ , and dissolves to alpha sialon as above-mentioned The lanthanide metal Re 1 (Re1) with which kinds or two sorts or more of a part or all of a lanthanide metal except calcium, Mg, Y, or La and Ce take the lead in luminescence It permutes by Re2 (Re2 is Dy) as a kind, two sorts or more, or two kinds of lanthanide metals Re 1 and co-activating agent

of Ce, Pr, Eu, Tb, Yb, or Er.

[0016] In the acid nitride fluorescent substance which made the rare earth elements of invention of this application activate, a maximum of one metal Me per unit cell dissolves from at least one per three big unit cells of the alpha sialon containing 4 formula weight of  $3(\text{Si}, \text{aluminum})(\text{N}, \text{O})_4$ . Generally, solid-solution limit communities are  $0.6 < m < 3.0$  and  $0 < n < 1.5$  in the above-mentioned general formula, when Metal Me is bivalence, and when Metal Me is trivalence, they are  $0.9 < m < 4.5$  and  $0 < n < 1.5$ . It stops becoming alpha sialon in any fields other than this range.

[0017] All the all [ some or ] Me of \*\*\*\* are permuted, it is the 5A of the minimum abbreviation, and the distance between ion of the lanthanide metal Re 1 which takes the lead in luminescence to activate is farther [ the fluorescent substance known until now / than 3-4A ] large. For this reason, it is thought that remarkable lowering of the luminescence reinforcement by concentration quenching produced when the concentration of the lanthanide metal which takes the lead in luminescence included in a parent ingredient was high can be controlled.

[0018] Moreover, although the lanthanide metal Re 2 which is co-activating agent can permute said metal Me besides the lanthanide metal Re 1 which takes the lead in luminescence in the acid nitride fluorescent substance which made the rare earth elements of invention of this application activate, the two \*\*\*\*\* effectiveness of the lanthanide metal Re 2 as this co-activating agent is considered. One is sensitization, and another newly forms the trap level of a carrier and is making a thermoluminescence the manifestation of long afterglow or its improvement, improve further, etc. It is appropriate for such an amount of permutations of the lanthanide metal Re 2 to be referred to as  $0.0 < z < 0.1$  in the above-mentioned general formula generally from it being co-activating agent.

[0019] Furthermore, the acid nitride fluorescent substance which made the rare earth elements of invention of this application activate differs from the fluorescent substance which uses alpha sialon as a parent ingredient and uses beta sialon as a parent ingredient intrinsically in a presentation and the crystal structure as above-mentioned.

[0020] That is, beta sialon is shown by general formula:  $\text{Si}_6 - z\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$  ( $0 < z < 4.2$ ), it is the solid solution of beta mold silicon nitride, and a part of Si location is aluminum, and a part of N location is permuted by O.

[0021] On the other hand, alpha sialon is shown by general formula:  $\text{Me}_x\text{Si}_{12} - (\text{m} + \text{n}) \text{aluminum}(\text{m} + \text{n})\text{OnN}_{16-n}$ , it is the solid solution of alpha mold silicon nitride, and the specific metal Me (a kind of the lanthanide metal excluding [ Me ] calcium, Mg, Y, or La and Ce or two sorts or more) invades between grids, and it dissolves while a part of Si-N association is permuted by aluminum-N association.

[0022] Thus, in both, since dissolution conditions differ, beta sialon has high oxygen content and, as for alpha sialon, nitrogen content is high. And since these metals do not dissolve to beta sialon, the fluorescent substance which added and compounded a kind of the rare earth oxide of Ce, Pr, Eu, Tb, Yb, and Er which uses beta sialon as a parent ingredient and takes the lead in luminescence, or two sorts or more serves as a charge of an admixture which the compound which contains a rare earth metal between beta sialon particles generated.

[0023] On the other hand, in order that the rare earth elements of Ce, Pr, Eu, Tb, Yb, and Er which incorporate Metal Me (a kind of the lanthanide metal excluding [ Me ] calcium, Mg, Y, or La and Ce or two sorts or more) to the crystal structure as alpha sialon is a parent ingredient, are made to dissolve and take the lead in luminescence may permute by the metal Me, the acid nitride fluorescent substance which consists of single phases of alpha sialon structure is obtained.

[0024] Therefore, the fluorescent substances obtained by whether a parent ingredient is made into beta sialon or it considers as alpha sialon completely differ in a presentation and the crystal structure, and this is reflected in the luminescence property of a fluorescent substance.

[0025] That is, when using beta sialon as a parent ingredient, the luminescent color which the fluorescent substance which added and compounded Er oxide to beta sialon which is indicated by the examples 33-35 of above-mentioned JP, 60-206889, A has is blue (410-440nm), but as the acid nitride

fluorescent substance which made the rare earth elements of invention of this application activate was shown in the example 1 and drawing 2 which are mentioned later, the luminescent color is red (570–590nm) from orange by the same activation of Er. Long wavelengthization of the light source by which implementation is made very difficult from this phenomenon with the fluorescent substance which Er is influenced of the nitrogen atom which constitutes a crystal by incorporating Er in the crystal structure of alpha sialon, and uses an oxide as a parent ingredient is imagined to be what happens easily.

[0026] Moreover, since a parent ingredient is alpha sialon, the acid nitride fluorescent substance which made the rare earth elements of invention of this application activate also has the advantage of the alpha sialon of a parent ingredient:

[0027] That is, the rate of luminescence strength reduction accompanying a temperature rise in the acid nitride fluorescent substance which alpha sialon was [ fluorescent substance ] excellent in heat and a mechanical property, and the thermal relaxation phenomenon used as the cause that excitation energy is lost could be suppressed [ fluorescent substance ], therefore made the rare earth elements of invention of this application activate becomes small. For this reason, an usable temperature region becomes large compared with an old fluorescent substance.

[0028] Moreover, alpha sialon serves as a fluorescent substance which is excellent also in chemical stability, therefore is excellent in lightfastness. And the excitation of the acid nitride fluorescent substance which made the rare earth elements of invention of this application activate with an electron ray is attained from ultraviolet rays at an X-ray and a pan by the existence of selection of the O/N ratio in an empirical formula, and the class of lanthanide metal Re 1 which permutes Metal Me, and the lanthanide metal Re 2 as co-activating agent.

[0029] In the acid nitride fluorescent substance which made the rare earth elements of invention of this application activate especially  $Are\ m=1.5$  and  $n=0.75$  and it sets to  $2.25O0.75N15.25$  of empirical formula:  $MexSi9.75aluminum:Re1yRe2z$ .  $0.3 < x+y < 0.75$  and  $0.01 < y+z < 0.7$  The conditions of ( $y > 0.01$ ,  $0.0 < z < 0.1$ ) or  $0.3 < x+y+z < 1.5$ ,  $0.01 < y < 0.7$ , and  $0.0 < z < 0.1$  are fulfilled. [ however, ] Especially the thing whose metal Me is calcium is excellent in a luminescence property, and application is expected not only from an ultraviolet-light excitation fluorescent substance but from an electron-beam-pumping fluorescent substance.

[0030] Thus, especially the acid nitride fluorescent substance that made the rare earth elements of invention of this application activate is effective in production of white LED, and is a fluorescent substance suitable for InGaN system blue LED used as the light source.

[0031]

[Example] The acid nitride fluorescent substance which made rare earth elements activate was made react for 1 hour using hotpress equipment under the application of pressure of 20MPa, and in 1700 degrees C and the nitrogen-gas-atmosphere mind of 1atm, and eight raw material powder shown below was produced. The mole ratio of the chemical agent used as a start raw material of this raw material was also carried out as follows.

\*\* calcium-alpha sialon (calcium $0.75Si9.75aluminum2.25N\ 15.25O0.75$ ) silicon nitride ( $Si3N4$ ): — alumimium nitride (AIN): — calcium-oxide (CaO) = — 13:9:3 \*\* Eu-alpha sialon (Eu $0.5Si9.75aluminum2.25N\ 15.25O0.75$ ) silicon nitride : Alumimium nitride ( $Si3N4$ ): Oxidation europium (AIN) 30:27:1 \*\* (Eu  $2O3$ ) =13:9:1 \*\* Pr-alpha sialon (Pr $0.5Si9.75aluminum2.25N\ 15.25O0.75$ ) silicon nitride ( $Si3N4$ ): — alumimium nitride (AIN): — oxidization praseodymium (Pr  $6O11$ ) = — Tb-alpha sialon (Tb $0.5Si9.75aluminum2.25N\ 15.25O0.75$ ) silicon nitride ( $Si3N4$ ): — alumimium nitride (AIN): — oxidization terbium (Tb  $4O7$ ) =26:18:1 \*\* Dy-alpha sialon ( ) [ Dy $0.5Si9.75aluminum2.25N15.25O0$  ] : 75 silicon nitride : Alumimium nitride ( $Si3N4$ ): An oxidization dysprosium (AIN) 13:9:1 \*\* (Dy  $2O3$ ) =13:9:1 \*\* Y-alpha sialon (Y $0.5Si9.75aluminum2.25N\ 15.25O0.75$ ) silicon nitride ( $Si3N4$ ): — alumimium nitride (AIN): — oxidization dysprosium (Dy  $2O3$ ) = — Yb-alpha sialon (Yb $0.5Si9.75aluminum2.25N\ 15.25O0.75$ ) silicon nitride ( $Si3N4$ ): — alumimium nitride (AIN): — oxidization ytterbium (Yb  $2O3$ ) =13:9:1 \*\* Er-alpha sialon ( ) [ Er $0.5Si9.75aluminum2$  ] .  $25N15.25O0.75$  silicon-nitride ( $Si3N4$ ): — alumimium nitride (AIN): —

calcium-alpha sialon fluorescent substance to which the amount of activation of oxidization erbium ( $\text{Er 2O}_3$ ) = 13:9:1 (example 1)  $\text{Eu}^{2+}$  ion was changed Seven kinds were produced using the raw material powder of the above-mentioned **\*\* and \*\***. Production conditions mixed raw material powder to the following mole ratios, and were made to react for 1 hour using hotpress equipment under the application of pressure of 20MPa, and in 1700 degrees C and the nitrogen-gas-atmosphere mind of 1atm.

[1] Only calcium(0%Eu)-alpha sialon fluorescent substance (calcium0.75Si9.75aluminum2.25N 15.25O0.75) **\*\* calcium-alpha sialon** was used as the raw material.

[2] calcium(5%Eu)-alpha sialon fluorescent substance (calcium0.71Eu0.025Si9.75aluminum2.25N 15.25O0.75) **\*\* calcium-alpha sialon**: — **\*\* Eu-alpha sialon** = — 95:5 [3] calcium A (10%Eu)-alpha sialon fluorescent substance **\*\* calcium-alpha sialon**: (calcium0.68Eu0.05Si9.75aluminum2.25N 15.25O0.75) **\*\* Eu-alpha sialon** = 90:10 [4] calcium(20%Eu)-alpha sialon fluorescent substance: ()

[ calcium0.60Eu0.10Si9.75aluminum2.25N15] 25O0.75 **\*\* calcium-alpha sialon** : **\*\* Eu-alpha sialon** = — 80:20 [5] calcium A (30%Eu)-alpha sialon fluorescent substance: **\*\* calcium-alpha sialon**: (calcium0.53Eu0.15Si9.75aluminum2.25N 15.25O0.75) **\*\* Eu-alpha sialon** = 70:30 [6] calcium(50%Eu)-alpha sialon fluorescent substance () [ calcium0.38Eu0.25Si9.75aluminum2.25N15] 25O0.75 **\*\* calcium-alpha sialon** : **\*\* Eu-alpha sialon** = 50:50 [7] calcium(70%Eu)-alpha sialon fluorescent substance (calcium0.23Eu0.35Si9.75aluminum2.25N 15.25O0.75) **\*\* calcium-alpha sialon** : **\*\* Eu-alpha sialon** = 30:70

drawing 1 These [1] It is the chart which showed the spectrum about red luminescence of the fluorescent substance of — [7].

[0032] 280nm and a peak large to 400–450nm are accepted in any excitation spectrum of a fluorescent substance. As for these two peaks, buildup of peak intensity is seen for the rate that  $\text{Eu}^{2+}$  ion is activated, with the increment in the amount of activation to 50%. On the other hand, although reduction of the peak intensity by concentration quenching will take place if the amount of activation exceeds 50%, peak intensity is still higher than the time of the amount of activation being still 30%.

[0033] A 280nm peak belongs to the peak by which parent ingredient calcium-alpha sialon was excited among two peaks which appeared in the excitation spectrum, and a 400–450nm peak belongs to the charge transfer absorption band of  $\text{Eu}^-$  (N or O). the peak which belongs to the charge transfer: absorption band of latter  $\text{Eu}^-$  (N, O) — the increment in the amount of activation of  $\text{Eu}^{2+}$  ion — following — a long wave — since it has shifted to a merit side, it is available as an excitation light (450–550nm) of InGaN system blue LED.

[0034] Drawing 2 is the chart which showed the emission spectrum of calcium-alpha sialon fluorescent substance to which the amount of activation of  $\text{Eu}^{2+}$  ion was changed. The number of the observed peaks is one and this peak was continuously shifted from 560nm to 590nm according to the increment in the amount of activation of  $\text{Eu}^{2+}$  ion. Also in this emission spectrum, like the excitation spectrum shown in drawing 1, although reduction of the peak intensity by concentration quenching will take place if the maximum reinforcement of a peak is observed when the amount of activation of  $\text{Eu}^{2+}$  ion is 50%, and the amount of activation exceeds 50%, peak intensity is still higher than the time of the amount of activation being still 30%.

[0035] In addition, the activated  $\text{Eu}^{2+}$  inter-ionic distance depends on it being separated from about 5Å that the above calcium-alpha sialon fluorescent substance has the amount of  $\text{Eu}^{2+}$  ion activation as above-mentioned.

(Example 2) Raw material powder was mixed to the mole ratio of **\*\* calcium-alpha sialon**: **\*\* Pr-alpha sialon** = 50:50, and calcium-alpha sialon fluorescent substance (calcium0.38Pr0.25Si9.75aluminum2.25N 15.25O0.75) which made this mixed powder react for 1 hour using hotpress equipment under the application of pressure of 20MPa(s) and in 1700 degrees C and the nitrogen-gas-atmosphere mind of 1atm, and made  $\text{Pr}^{3+}$  ion activate was compounded.

[0036] Drawing 3 (a) and (b) are the charts which showed respectively the excitation spectrum of calcium-alpha sialon fluorescent substance which made  $\text{Pr}^{3+}$  ion activate, and the emission spectrum. The bright-line peak based on f-f transition of  $\text{Pr}^{3+}$  ion was observed a peak large to 263nm, and near

460nm by the excitation spectrum. The bright-line peak based on f-f transition of  $\text{Pr}^{3+}$  ion was observed by 450–750nm at the luminescence peak.

(Example 3) Raw material powder was mixed to the mole ratio of **\*\* calcium-alpha sialon:\*\*** Tb-alpha sialon = 50:50, and calcium-alpha sialon fluorescent substance (calcium<sub>0.38</sub>Tb<sub>0.25</sub>Si<sub>9.75</sub>aluminum<sub>2.25</sub>N<sub>15.25</sub>O<sub>0.75</sub>) which made this mixed powder react for 1 hour using hotpress equipment under the application of pressure of 20MPa(s) and in 1700 degrees C and the nitrogen-gas-atmosphere mind of 1atm, and made  $\text{Tb}^{3+}$  ion activate was compounded.

[0037] Drawing 4 (a) and (b) are the charts which showed respectively the excitation spectrum of calcium-alpha sialon fluorescent substance which made  $\text{Tb}^{3+}$  ion activate, and the emission spectrum. The peak large to 263nm was accepted in the excitation spectrum. The bright-line peak based on f-f transition of  $\text{Tb}^{3+}$  ion was observed by 470–650nm at the luminescence peak. This bright-line peak is max in 550nm, and is observed as green luminescence.

Raw material powder is mixed to the mole ratio of **\*\* calcium-alpha sialon:\*\* Eu-alpha sialon:\*\* Dy-alpha sialon = 50:40:10.** (Example 4) Hotpress equipment is used for this mixed powder. The bottom of the application of pressure of 20MPa(s); 1700 degrees C, The fluorescent substance (calcium<sub>0.38</sub>Eu<sub>0.20</sub>Dy<sub>0.05</sub>Si<sub>9.75</sub>aluminum<sub>2.25</sub>N<sub>15.25</sub>O<sub>0.75</sub>) whose calcium-alpha sialon fluorescent substance which made it react in the nitrogen-gas-atmosphere mind of 1atm for 1 hour, and made  $\text{Eu}^{3+}$  ion activate was made to **\*\*\*\*\***  $\text{Dy}^{3+}$  further was compounded.

[0038] Both drawing 5 (a) and (b) are the charts which showed respectively the excitation spectrum of calcium-alpha sialon fluorescent substance which made  $\text{Eu}^{2+}$  ion and  $\text{Dy}^{3+}$  ion activate, and the emission spectrum.

[0039] 290nm and two peaks large to 450nm were accepted in the excitation spectrum. A 290nm peak belongs to the peak by which calcium-alpha sialon of a parent ingredient was excited among these two peaks, and a 450nm peak belongs to the charge transfer absorption band of Eu- (N, O). The number of the peaks observed by the luminescence peak is one, and this peak is based on d-f transition of  $\text{Eu}^{2+}$  ion.

(Example 5) Raw material powder was mixed to the mole ratio of **\*\* Y-alpha sialon:\*\* Eu-alpha sialon = 95:5,** and Y-alpha sialon fluorescent substance (Y<sub>0.38</sub>Eu<sub>0.02</sub>Si<sub>9.75</sub>aluminum<sub>2.25</sub>N<sub>15.25</sub>O<sub>0.75</sub>) which made this mixed powder react for 1 hour using hotpress equipment under the application of pressure of 20MPa(s) and in 1700 degrees C and the nitrogen-gas-atmosphere mind of 1atm, and made  $\text{Eu}^{3+}$  ion activate was compounded.

[0040] Drawing 6 (a) and (b) are the charts which showed respectively the excitation spectrum of Y-alpha sialon fluorescent substance which made  $\text{Eu}^{2+}$  ion activate, and the emission spectrum. 310nm, and two peaks large to 410nm were accepted in the excitation spectrum. A peak is observed by the luminescence peak at 570nm, and this peak is based on d-f transition of  $\text{Eu}^{2+}$  ion.

(Example 6) The  $\text{Yb}^{2+}$  alpha sialon (Yb<sub>0.5</sub>Si<sub>9.75</sub>aluminum<sub>2.25</sub>N<sub>15.25</sub>O<sub>0.75</sub>) of the aforementioned **\*\*** was used as the fluorescent substance as it was.

[0041] Drawing 7 (a) and (b) are the charts which showed the excitation spectrum of a  $\text{Yb}^{2+}$  alpha sialon fluorescent substance, and the emission spectrum respectively. The peak large to about 240nm was observed by the excitation spectrum. A peak is observed by the luminescence peak at 510nm, and this peak is based on d-f transition of  $\text{Yb}^{2+}$  ion.

(Example 7) Er-alpha sialon of the aforementioned **\*\*** (Er<sub>0.5</sub>Si<sub>9.75</sub>aluminum<sub>2.25</sub>N<sub>15.25</sub>O<sub>0.75</sub>) It considered as the fluorescent substance as it is.

[0042] Drawing 8 (a) and (b) are the charts which showed the excitation spectrum of an  $\text{Er}^{3+}$  alpha sialon fluorescent substance, and the emission spectrum respectively. The bright-line peak based on f-f transition of  $\text{Er}^{3+}$  ion was observed a peak large to 263nm, and near 400nm by the excitation spectrum. The bright-line peak based on f-f transition of  $\text{Er}^{3+}$  ion was observed by 500–600nm at the luminescence peak.

[0043] Of course, invention of this application is not limited by the above operation gestalt and example.



It cannot be overemphasized about details, such as preparation of a raw material, a mole ratio, and production conditions, that various modes are possible.

[0044]

[Effect of the Invention] The location of that excitation spectrum shifts to a long wavelength side the acid nitride fluorescent substance which made the rare earth elements of invention of this application activate as compared with the conventional oxide fluorescent substance, and it laps with luminescence (450–500nm) which blue LED emits [ an absorption peak ] as explained in detail above. For this reason, the acid nitride fluorescent substance which enables high brightness-ization of white LED which makes blue LED the light source by invention of this application and which made rare earth elements activate is offered.

[0045] Moreover, since a parent ingredient is alpha sialon, the acid nitride fluorescent substance which made the rare earth elements of invention of this application activate is excellent in heat and a mechanical property, and a pan at chemical stability. Therefore, the acid nitride fluorescent substance which could operate to stability under the severe environment, namely, was excellent in lightfastness with invention of this application and which made rare earth elements activate is offered.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DESCRIPTION OF DRAWINGS**

---

**[Brief Description of the Drawings]**

[Drawing 1] It is the chart which showed the excitation spectrum about red luminescence of calcium-alpha sialon fluorescent substance to which the amount of activation of Eu<sup>2+</sup> ion was changed.

[Drawing 2] It is the chart which showed the emission spectrum of calcium-alpha sialon fluorescent substance to which the amount of activation of Eu<sup>2+</sup> ion was changed.

[Drawing 3] (a) and (b) are the charts which showed respectively the excitation spectrum of calcium-alpha sialon fluorescent substance which made Pr<sup>3+</sup> ion activate, and the emission spectrum.

[Drawing 4] (a) and (b) are the charts which showed respectively the excitation spectrum of calcium-alpha sialon fluorescent substance which made Tb<sup>3+</sup> ion activate, and the emission spectrum.

[Drawing 5] Both (a) and (b) are the charts which showed respectively the excitation spectrum of calcium-alpha sialon fluorescent substance which made Eu<sup>2+</sup> ion and Dy<sup>3+</sup> ion activate, and the emission spectrum.

[Drawing 6] (a) and (b) are the charts which showed respectively the excitation spectrum of Y-alpha sialon fluorescent substance which made Eu<sup>2+</sup> ion activate, and the emission spectrum.

[Drawing 7] (a) and (b) are the charts which showed the excitation spectrum of a Yb<sup>2+</sup> alpha sialon fluorescent substance, and the emission spectrum respectively.

[Drawing 8] (a) and (b) are the charts which showed the excitation spectrum of an Er<sup>3+</sup> alpha sialon fluorescent substance, and the emission spectrum respectively.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-363554

(P2002-363554A)

(43) 公開日 平成14年12月18日 (2002. 12. 18)

(51) IntCl.	識別記号	FI	テームト* (参考)
C 0 9 K 11/64	CPR	C 0 9 K 11/64	CPR 4 G 0 0 1
C 0 4 B 35/599		11/80	4 H 0 0 1
C 0 9 K 11/80		C 0 4 B 35/58	3 0 2 N

審査請求 有 請求項の数 6 OL (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2001-171831(P2001-171831)

(22) 出願日 平成13年6月7日 (2001. 6. 7)

(71) 出願人 301023238

独立行政法人物質・材料研究機構

茨城県つくば市千現一丁目2番1号

(72) 発明者 三友 護

茨城県つくば市千現1丁目2番1号 独立

行政法人物質・材料研究機構内

(72) 発明者 遠藤 忠

宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉07 東北大

学大学院工学研究科内

(72) 発明者 上田 恭太

宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉07 東北大

学大学院工学研究科内

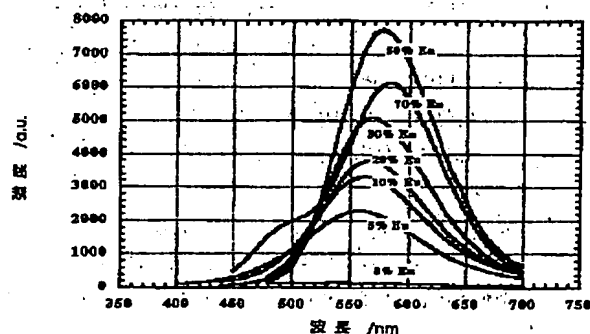
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 希土類元素を付活させた酸窒化物蛍光体

(57) 【要約】

【課題】 青色LEDを光源とする白色LEDの高輝度化を可能とする、希土類元素を付活させた酸窒化物蛍光体を提供する。

【解決手段】 一般式： $\text{Me}_x\text{Si}_{12-(m+n)}\text{Al}_{(m+n)}\text{O}_n\text{N}_{16-n}:\text{Re}_1\text{yRe}_2\text{z}$ で示され、アルファサイアロンに固溶する金属Me (Meは、Ca、Mg、Y、又はLaとCeを除くランタニド金属の一種若しくは二種以上) の一部若しくは全てが、発光の中心となるランタニド金属Re1 (Re1は、Ce、Pr、Eu、Tb、Yb、又はErの一種若しくは二種以上) 又は二種類のランタニド金属Re1及び共付活剤としてのRe2 (Re2はDy) で置換される。



(2)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式： $\text{Me}_x\text{Si}_{12-(m+n)}\text{Al}_{(m+n)}\text{O}_n\text{N}_{16-n}\text{Re}_1\text{Re}_2$ で示され、アルファサイロンに固溶する金属Me (Meは、Ca、Mg、Y、又はLaとCeを除くランタニド金属の一種若しくは二種以上) の一部若しくは全てが、発光の中心となるランタニド金属Re1 (Re1は、Ce、Pr、Eu、Tb、Yb、又はErの一種若しくは二種以上) 又は二種類のランタニド金属Re1及び共付活剤としてのRe2 (Re2はDy) で置換された蛍光体であることを特徴とする希土類元素を付活させた酸窒化物蛍光体。

【請求項2】 金属Meが二価のとき、 $0.6 < m < 3.0$ 、かつ $0 \leq n < 1.5$ である請求項1記載の希土類元素を付活させた酸窒化物蛍光体。

【請求項3】 金属Meが三価のとき、 $0.9 < m < 4.5$ 、かつ $0 \leq n < 1.5$ である請求項1記載の希土類元素を付活させた酸窒化物蛍光体。

【請求項4】  $m=1.5$ 、 $n=0.75$ であり、組成式： $\text{Me}_x\text{Si}_{9.75}\text{Al}_{2.25}\text{O}_{0.75}\text{N}_{15.25}\text{Re}_1\text{Re}_2$ において、 $0.3 < x+y < 0.75$ 、かつ $0.01 < y+z < 0.7$  (ただし、 $y > 0.01$ 、 $0.0 \leq z < 0.1$ ) である請求項1乃至3のいずれかに記載の希土類元素を付活させた酸窒化物蛍光体。

【請求項5】  $0.3 < x+y+z < 1.5$ 、 $0.01 < y < 0.7$ 、かつ $0.0 \leq z < 0.1$ である請求項4記載の希土類元素を付活させた酸窒化物蛍光体。

【請求項6】 金属MeがCaである請求項2、4又は5のいずれかに記載の希土類元素を付活させた酸窒化物蛍光体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 この出願の発明は、希土類元素を付活させた酸窒化物蛍光体に関するものである。さらに詳しくは、この出願の発明は、青色発光ダイオード (青色LED) を光源とする白色発光ダイオード (白色LED) の高輝度化を可能とする、希土類元素を付活させた酸窒化物蛍光体に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 ケイ酸塩、リン酸塩 (たとえばアパタイトなど)、さらにアルミン酸塩を母体材料とし、これら母体材料に遷移金属若しくは希土類金属を付活させた蛍光体が、広く知られている。

【0003】 一方、窒化物若しくは酸窒化物を母体材料とした遷移金属若しくは希土類金属付活の蛍光体は、さほど知られていない。窒化物蛍光体としては、たとえば、ドイツ特許第789,890号公報にマンガン活性化アルミニウムが、また、文献「Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Master」17(8), 1431-5 (1981)に、希土類元素により活性化させたマグネシウム窒化ケイ素 ( $\text{MgSiN}_2$ ) が記載されている。最近では、歪んだウルツ型構造を有する $\text{ZnSiN}_2$ にMnを付活させた赤色蛍光体 (T. Endo et al.

「High pressure synthesis of "periodic compound" a

nd its optical and electrical properties」, In T. Tsuruta, M. Doyama and Seno (Editors), New Functionality Materials, Volume C, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, pp. 107-112(1993)) や、 $\text{CaSiN}_2$ にEuを付活させた赤色蛍光体 (S. S. Lee et al. 「Photoluminescence and Electroluminescence Characteristic of  $\text{CaSiN}_2\text{:Eu}$ 」, Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng., 3241, 75-83(1997))、さらに、 $\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ にEuを付活させた蛍光体などが報告されているのみである。

【0004】 酸窒化物蛍光体については、ベータサイロンを母体材料とする蛍光体 (特開昭60-206889号公報) をはじめ、ケイ酸塩鉱物やアパタイト構造を有するY-Si-O-N系複合酸窒化ケイ素にCeを付活させた蛍光体 (J. W. H. van Krevelen et al. 「Long-wavelength Ce<sup>3+</sup> emission in Y-Si-O-N materials」, J. Alloys and Compounds, 268, 272-277(1998)) や、ベータアルミ構造を有する $\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Al}_{11}\text{O}_{16}\text{N}$ 蛍光体 (H. Hintzen et al. 「On the Existence of Europium Aluminum Oxynitrides with a Magnetoplumbite or  $\beta$ -Alumina-Type Structure」, J. Solid State Chem., 142, 48-50(1999)、及びS. R. Jansen et al. 「Eu-Doped Barium Aluminum Oxynitride with  $\beta$ -Alumina-Type Structure as New Blue-Emitting Phosphor」, J. Electrochem. Soc., 146, 800-806(1999)) が報告されている。最近では、オキシナトリドガラスを母体材料とする蛍光体が提案されているのみである (特願2000-030280)。

【0005】 ところで、防災照明若しくは信号灯などの信頼性が要求される分野、車載照明や液晶のバックライトのように小型軽量化が望まれる分野、また、駅の行き先案内板などのように視認性が要求とされる分野などには、白色LEDが用いられてきている。この白色LEDの発色、すなわち白色光は、光の混色により得られるものであり、発光源である波長450~550nmのInGaN系の青色LEDが発する青色光と、蛍光体が発する黄色光とが混合したものである。

【0006】 このような白色LEDに適当な蛍光体としては、組成式： $(\text{Y}, \text{Gd})_3(\text{Al}, \text{Ga})_5\text{O}_{12}$ で示されるYAG系酸化物にCeをドープした蛍光体が最もよく用いられている。この蛍光体は、発光源である前記InGaN系の青色LEDチップの表面に薄くコーティングされる。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、酸化物系蛍光体は、一般に、励起波長が400nmを超えると、スペクトル強度が著しく減少するという欠点を有している。したがって、InGaN系青色LEDのチップ表面にYAG系酸化物からなる蛍光体をコーティングして得られる白色LEDは、蛍光体であるYAG系酸化物の励起エネルギーと、光源の青色LEDの励起エネルギーとが一致せず、励起エネルギーが効率よく変換されないため、高輝度の白色LEDを作製することは難しいとされていた。

(3)

3

【0008】この出願の発明は、以上の通りの事情に鑑みてなされたものであり、青色発光ダイオード（青色LED）を光源とする白色発光ダイオード（白色LED）の高輝度化を可能とする、希土類元素を付活させた酸窒化物蛍光体を提供することを課題としている。

【0009】

【課題を解決するための手段】この出願の発明の発明者らは、発光の中心となる希土類元素の周りを囲む酸素原子を窒素原子に置き換え、希土類元素の電子が、周りにある原子から受ける影響を緩和させることにより、従来の酸化物系蛍光体が示す励起・発光ピークの位置が長波長側に移行するとの技術的知見を得、この技術的知見に基づき、オキシナイトライドガラスを母体材料に用い、可視領域（ $\leq 500 \mu\text{m}$ ）にも及ぶ励起スペクトルを有する蛍光体を前述の通り提案している（特願2000-030280号）。

【0010】そして、この出願の発明は、前記技術的知見を基礎とし、また別の酸化物系蛍光体の存在について鋭意検討した結果、オキシナイトライドガラスよりも窒素含有率の高いアルファサイアロンを母体材料に用い、母体材料であるアルファサイアロンに固溶する金属Me（Meは、Ca、Mg、Y、又はLaとCeを除くランタニド金属の一種若しくは二種以上）の一部若しくは全てが、発光の中心となるランタニド金属Re1（Re1は、Ce、Pr、Eu、Tb、Yb、又はErの一種若しくは二種以上）又は二種類のランタニド金属Re1及び共付活剤としてのRe2（Re2はDy）で置換した結晶性の酸窒化物蛍光体が、高輝度の白色LEDを可能とすることを見出し、この出願の発明を完成させたのである。

【0011】この出願の発明は、前述の課題を解決するものとして、一般式： $\text{Me}_x\text{Si}_{12-(m+n)}\text{Al}_{(m+n)}\text{O}_n\text{N}_{16-n}\text{Re}_1\text{Re}_2\text{z}$ で示され、アルファサイアロンに固溶する金属Me（Meは、Ca、Mg、Y、又はLaとCeを除くランタニド金属の一種若しくは二種以上）の一部若しくは全てが、発光の中心となるランタニド金属Re1（Re1は、Ce、Pr、Eu、Tb、Yb、又はErの一種若しくは二種以上）又は二種類のランタニド金属Re1及び共付活剤としてのRe2（Re2はDy）で置換された蛍光体であることを特徴とする希土類元素を付活させた酸窒化物蛍光体（請求項1）を提供する。

【0012】またこの出願の発明は、金属Meが二価のとき、 $0.6 < m < 3.0$ 、かつ $0 \leq n < 1.5$ であること（請求項2）、若しくは金属Meが三価のとき、 $0.9 < m < 4.5$ 、かつ $0 \leq n < 1.5$ であること一態様として提供する。

【0013】さらにこの出願の発明は、以上の希土類元素を付活させた酸窒化物蛍光体に関し、 $m=1.5$ 、 $n=0.75$ であり、組成式： $\text{Me}_x\text{Si}_{9.75}\text{Al}_{2.25}\text{O}_{0.75}\text{N}_{15.25}\text{Re}_1\text{Re}_2\text{z}$ において、 $0.3 < x+y < 0.75$ 、かつ $0.01 < y+z < 0.7$ （ただし、 $y > 0.01$ 、 $0.0 \leq z < 0.1$ ）であること（請求項4）、さらに、 $0.3 < x+y+z < 1.5$ 、 $0.01 < y < 0.7$ 、かつ

4

$0.0 \leq z < 0.1$ であること（請求項5）を一態様として提供する。

【0014】さらにまたこの出願の発明は、請求項2、4又は5に係る発明に関し、金属MeがCaであること（請求項6）を一態様として提供する。以下、実施例を示しつつ、この出願の発明の希土類元素を付活させた酸窒化物蛍光体についてさらに詳しく説明する。

【0015】

【発明の実施の形態】この出願の発明の希土類元素を付活させた酸窒化物蛍光体は、前述の通り、一般式： $\text{Me}_x\text{Si}_{12-(m+n)}\text{Al}_{(m+n)}\text{O}_n\text{N}_{16-n}\text{Re}_1\text{Re}_2\text{z}$ で示され、アルファサイアロンに固溶する金属Me（Meは、Ca、Mg、Y、又はLaとCeを除くランタニド金属の一種若しくは二種以上）の一部若しくは全てが、発光の中心となるランタニド金属Re1（Re1は、Ce、Pr、Eu、Tb、Yb、又はErの一種若しくは二種以上）又は二種類のランタニド金属Re1及び共付活剤としてのRe2（Re2はDy）で置換されている。

【0016】この出願の発明の希土類元素を付活させた酸窒化物蛍光体において、金属Meは、 $(\text{Si}, \text{Al})_3(\text{N}, \text{O})_4$ の4式量を含むアルファサイアロンの大きな単位胞3個当たり最低1個から、単位胞1個当たり最高1個まで固溶する。固溶限界は、一般に、金属Meが二価のとき、前述の一般式において、 $0.6 < m < 3.0$ 、かつ $0 \leq n < 1.5$ であり、金属Meが三価のとき、 $0.9 < m < 4.5$ 、かつ $0 \leq n < 1.5$ である。この範囲以外の領域では、アルファサイアロンとならなくなる。

【0017】この金属Meの一部若しくは全てを置換し、付活する、発光の中心となるランタニド金属Re1のイオン間距離は、最低約5Åであり、これまでに知られている蛍光体の3～4Åよりはるかに大きい。このため、母体材料に含まれる発光の中心となるランタニド金属の濃度が高いときに生じていた濃度消光による発光強度の著しい低下を抑制することができると考えられる。

【0018】また、この出願の発明の希土類元素を付活させた酸窒化物蛍光体では、前記金属Meを発光の中心となるランタニド金属Re1の他に、共付活剤であるランタニド金属Re2で置換することができるが、この共付活剤としてのランタニド金属Re2の共付活効果は、二つ考えられる。一つは増感作用であり、もう一つは、キャリアのトラップ準位を新たに形成し、長残光の発現若しくはその改善、さらに熱ルミネセンスを改善させるなどである。このようなランタニド金属Re2の置換量は、共付活剤であることから、一般に、前述の一般式において、 $0.0 \leq z < 0.1$ とするのが適当である。

【0019】さらに、この出願の発明の希土類元素を付活させた酸窒化物蛍光体は、前述の通り、アルファサイアロンを母体材料とするものであり、ベータサイアロンを母体材料とする蛍光体とは、組成及び結晶構造において本質的に異なる。

【0020】すなわち、ベータサイアロンは、一般式：

(4)

5

$\text{Si}_{6-z}\text{Al}_2\text{O}_2\text{N}_{8-z}$  ( $0 < z < 4.2$ ) で示され、ベータ型窒化ケイ素の固溶体であり、Si位置の一部がAlで、また、N位置の一部がOで置換されたものである。

【0021】これに対し、アルファサイアロンは、一般式： $\text{Me}_x\text{Si}_{12-(m+n)}\text{Al}_{(m+n)}\text{O}_n\text{N}_{16-n}$ で示され、アルファ型窒化ケイ素の固溶体であり、Si-N結合の一部がAl-N結合で置換されるとともに、特定の金属Me (Meは、Ca、Mg、Y、又はLaとCeを除くランタニド金属の一種若しくは二種以上) が、格子間に侵入、固溶したものである。

【0022】このように両者では固溶状態が異なるため、ベータサイアロンは酸素含有率が高く、アルファサイアロンは窒素含有率が高くなっている。そして、ベータサイアロンを母体材料とし、発光の中心となるCe、Pr、Eu、Tb、Yb及びErの希土類酸化物の一種若しくは二種以上を添加して合成した蛍光体は、ベータサイアロンにはそれら金属が固溶しないため、ベータサイアロン粒子間に希土類金属を含む化合物が生成した混合材料となる。

【0023】これに対し、アルファサイアロンが母体材料であると、その結晶構造に金属Me (Meは、Ca、Mg、Y、又はLaとCeを除くランタニド金属の一種若しくは二種以上) を取り込み、固溶させ、また、発光の中心となるCe、Pr、Eu、Tb、Yb及びErの希土類元素が、その金属Meと置換するため、アルファサイアロン構造の単一相から構成される酸窒化物蛍光体が得られる。

【0024】したがって、母体材料をベータサイアロンとするか、あるいはアルファサイアロンとするかにより得られる蛍光体は、組成及び結晶構造において全く異なり、これは蛍光体の発光特性に反映される。

【0025】すなわち、ベータサイアロンを母体材料とする場合、前述の特開昭60-206889号公報の実施例33~35に記載されているようなベータサイアロンにEr酸化物を添加し合成した蛍光体の有する発光色は、青色(410~440nm)であるが、この出願の発明の希土類元素を付活させた酸窒化物蛍光体は、後述する実施例1及び図2に示したように、同じErの付活により発光色は、橙色から赤色(570~590nm)である。この現象から、アルファサイアロンの結晶構造中にErが取り込まれることにより、結晶を構成する窒素原子の影響をErが受け、酸化物を母体材料とする蛍光体では実現が非常に難しいとされる光源の長波長化が、容易に起こるものと推察される。

【0026】また、母体材料がアルファサイアロンであることから、この出願の発明の希土類元素を付活させた酸窒化物蛍光体は、母体材料のアルファサイアロンの長所をも兼ね備える。

【0027】すなわち、アルファサイアロンは、熱及び機械的性質に優れ、励起エネルギーが失われる原因となる熱的緩和現象を抑えることができ、したがって、この出願の発明の希土類元素を付活させた酸窒化物蛍光体は、温度上昇にともなう発光強度の減少率が小さくな

6

る。このため、使用可能な温度域は、これまでの蛍光体に比べ広くなる。

【0028】また、アルファサイアロンは、化学的安定性にも優れ、したがって、耐光性に優れる蛍光体となる。そして、この出願の発明の希土類元素を付活させた酸窒化物蛍光体は、組成式中のO/N比、金属Meを置換するランタニド金属Re1の種類の選択、及び共付活剤としてのランタニド金属Re2の有無により、紫外線からX線、さらには電子線によって励起可能となる。

【0029】特に、この出願の発明の希土類元素を付活させた酸窒化物蛍光体の中で、 $m=1.5$ 、 $n=0.75$ であり、組成式： $\text{Me}_x\text{Si}_{9.75}\text{Al}_{2.25}\text{O}_{0.75}\text{N}_{15.25}:\text{Re}_1\text{Re}_2$ において、 $0.3 < x+y < 0.75$ 、かつ $0.01 < y+z < 0.7$  (ただし、 $y > 0.01$ 、 $0.0 \leq z < 0.1$ )、若しくは $0.3 < x+y+z < 1.5$ 、 $0.01 < y < 0.7$ 、かつ $0.0 \leq z < 0.1$ の条件を満たし、金属MeがCaであるものは、特に発光特性に優れ、紫外-可視光励起蛍光体のみならず、電子線励起蛍光体にも応用が期待される。

【0030】このように、この出願の発明の希土類元素を付活させた酸窒化物蛍光体は、白色LEDの作製に特に有効であり、光源となるInGa系青色LEDに適した蛍光体である。

【0031】

【実施例】希土類元素を付活させた酸窒化物蛍光体を、ホットプレス装置を用い、20MPaの加圧下、1700℃、1atmの窒素雰囲気中で1時間反応させて、以下に示す八つの原料粉末を作製した。この原料の出発原料として用いた化学試薬のモル比も以下の通りとした。

① Ca-アルファサイアロン( $\text{Ca}_{0.75}\text{Si}_{9.75}\text{Al}_{2.25}\text{N}_{15.25}\text{O}_{0.75}$ )

窒化ケイ素( $\text{Si}_3\text{N}_4$ )：窒化アルミニウム( $\text{AlN}$ )：酸化カルシウム( $\text{CaO}$ )=13：9：3

② Eu-アルファサイアロン( $\text{Eu}_{0.5}\text{Si}_{9.75}\text{Al}_{2.25}\text{N}_{15.25}\text{O}_{0.75}$ )

窒化ケイ素( $\text{Si}_3\text{N}_4$ )：窒化アルミニウム( $\text{AlN}$ )：酸化ユーロピウム( $\text{Eu}_2\text{O}_3$ )=13：9：1

③ Pr-アルファサイアロン( $\text{Pr}_{0.5}\text{Si}_{9.75}\text{Al}_{2.25}\text{N}_{15.25}\text{O}_{0.75}$ )

窒化ケイ素( $\text{Si}_3\text{N}_4$ )：窒化アルミニウム( $\text{AlN}$ )：酸化プラセオジム( $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ )=30：27：1

④ Tb-アルファサイアロン( $\text{Tb}_{0.5}\text{Si}_{9.75}\text{Al}_{2.25}\text{N}_{15.25}\text{O}_{0.75}$ )

窒化ケイ素( $\text{Si}_3\text{N}_4$ )：窒化アルミニウム( $\text{AlN}$ )：酸化テルビウム( $\text{Tb}_4\text{O}_7$ )=26：18：1

⑤ Dy-アルファサイアロン( $\text{Dy}_{0.5}\text{Si}_{9.75}\text{Al}_{2.25}\text{N}_{15.25}\text{O}_{0.75}$ )

窒化ケイ素( $\text{Si}_3\text{N}_4$ )：窒化アルミニウム( $\text{AlN}$ )：酸化ディスプロシウム( $\text{Dy}_2\text{O}_3$ )=13：9：1

⑥ Y-アルファサイアロン( $\text{Y}_{0.5}\text{Si}_{9.75}\text{Al}_{2.25}\text{N}_{15.25}\text{O}_{0.75}$ )

50

(5)

7

窒化ケイ素( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ):窒化アルミニウム( $\text{AlN}$ ):酸化ディ  
スプロシウム( $\text{Dy}_2\text{O}_3$ )=13:9:1

⑦ Yb-アルファサイアロン( $\text{Yb}_0.5\text{Si}_9.75\text{Al}_2.25\text{N}_{15.25}\text{O}_{0.75}$ )

窒化ケイ素( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ):窒化アルミニウム( $\text{AlN}$ ):酸化イッ  
テルビウム( $\text{Yb}_2\text{O}_3$ )=13:9:1

⑧ Er-アルファサイアロン( $\text{Er}_0.5\text{Si}_9.75\text{Al}_2.25\text{N}_{15.25}\text{O}_{0.75}$ )

窒化ケイ素( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ):窒化アルミニウム( $\text{AlN}$ ):酸化エル  
ビウム( $\text{Er}_2\text{O}_3$ )=13:9:1

(実施例1)  $\text{Eu}^{2+}$ イオンの付活量を変化させたCa-アル  
ファサイアロン蛍光体を、上記①及び②の原料粉末を用  
いて七種類作製した。作製条件は、原料粉末を以下のモ  
ル比に混合し、ホットプレス装置を用い、20MPaの加圧  
下、1700℃、1atmの窒素雰囲気中で1時間反応させた。

[1] Ca(0%Eu)-アルファサイアロン蛍光体( $\text{Ca}_0.75\text{Si}_9.75\text{Al}_2.25\text{N}_{15.25}\text{O}_{0.75}$ )

① Ca-アルファサイアロンのみを原料とした。

[2] Ca(5%Eu)-アルファサイアロン蛍光体( $\text{Ca}_{0.71}\text{Eu}_{0.025}\text{Si}_9.75\text{Al}_2.25\text{N}_{15.25}\text{O}_{0.75}$ )

① Ca-アルファサイアロン:② Eu-アルファサイアロン  
=95:5

[3] Ca(10%Eu)-アルファサイアロン蛍光体( $\text{Ca}_{0.68}\text{Eu}_{0.05}\text{Si}_9.75\text{Al}_2.25\text{N}_{15.25}\text{O}_{0.75}$ )

① Ca-アルファサイアロン:② Eu-アルファサイアロン  
=90:10

[4] Ca(20%Eu)-アルファサイアロン蛍光体( $\text{Ca}_{0.60}\text{Eu}_{0.10}\text{Si}_9.75\text{Al}_2.25\text{N}_{15.25}\text{O}_{0.75}$ )

① Ca-アルファサイアロン:② Eu-アルファサイアロン  
=80:20

[5] Ca(30%Eu)-アルファサイアロン蛍光体( $\text{Ca}_{0.53}\text{Eu}_{0.15}\text{Si}_9.75\text{Al}_2.25\text{N}_{15.25}\text{O}_{0.75}$ )

① Ca-アルファサイアロン:② Eu-アルファサイアロン  
=70:30

[6] Ca(50%Eu)-アルファサイアロン蛍光体( $\text{Ca}_{0.38}\text{Eu}_{0.25}\text{Si}_9.75\text{Al}_2.25\text{N}_{15.25}\text{O}_{0.75}$ )

① Ca-アルファサイアロン:② Eu-アルファサイアロン  
=50:50

[7] Ca(70%Eu)-アルファサイアロン蛍光体( $\text{Ca}_{0.23}\text{Eu}_{0.35}\text{Si}_9.75\text{Al}_2.25\text{N}_{15.25}\text{O}_{0.75}$ )

① Ca-アルファサイアロン:② Eu-アルファサイアロン  
=30:70

図1は、これら[1]~[7]の蛍光体の赤色発光に関するス  
ペクトルを示したチャートである。

【0032】いずれの蛍光体の励起スペクトルにも、28  
0nmと400~450nmに広いピークが認められる。この二つ  
のピークは、 $\text{Eu}^{2+}$ イオンが付活される割合が50%まで、  
付活量の増加にともないピーク強度の増大が見られる。  
一方、付活量が50%を超えると、濃度消光によるピーク  
強度の減少が起こるが、それでも付活量が30%のときよ

8

りピーク強度は依然として高い。

【0033】励起スペクトルに現れた二つのピークの  
内、280nmのピークは、母体材料Ca-アルファサイアロン  
が励起されたピークに帰属し、400~450nmのピークは、  
Eu-(N又は0)の電荷移動吸収帯に帰属する。後者のEu-  
(N,0)の電荷移動吸収帯に帰属するピークは、 $\text{Eu}^{2+}$ イオ  
ンの付活量の増加にともない長波長側にシフトしている  
ことから、InGa系青色LEDの励起光(450~550nm)として  
利用可能である。

10 【0034】図2は、 $\text{Eu}^{2+}$ イオンの付活量を変化させた  
Ca-アルファサイアロン蛍光体の発光スペクトルを示し  
たチャートである。観測されたピークは一つであり、こ  
のピークは、 $\text{Eu}^{2+}$ イオンの付活量の増加にしたがって56  
0nmから590nmに連続的にシフトした。この発光スペク  
トルにおいても、図1に示した励起スペクトルと同様に、  
ピークの最大強度は、 $\text{Eu}^{2+}$ イオンの付活量が50%のとき  
観測され、付活量が50%を超えると、濃度消光によるピー  
ク強度の減少が起こるが、それでも付活量が30%のとき  
よりピーク強度は依然として高い。

20 【0035】なお、以上のCa-アルファサイアロン蛍光  
体が $\text{Eu}^{2+}$ イオン付活量を有するのは、前述の通り、付活  
した $\text{Eu}^{2+}$ イオン間の距離が約5Åも離れていることによ  
るものである。

(実施例2)原料粉末を、① Ca-アルファサイアロン:  
② Pr-アルファサイアロン=50:50のモル比に混合し、  
この混合粉末をホットプレス装置を用いて20MPaの加圧  
下、1700℃、1atmの窒素雰囲気中で1時間反応させてPr  
3+イオンを付活させたCa-アルファサイアロン蛍光体(Ca  
0.38Pr0.25Si9.75Al2.25N15.25O0.75)を合成した。

30 【0036】図3(a)(b)は、各々、Pr<sup>3+</sup>イオンを付活さ  
せたCa-アルファサイアロン蛍光体の励起スペクトル、  
発光スペクトルを示したチャートである。励起スペク  
トルには、263nmに広いピークと、460nm付近にPr<sup>3+</sup>イオ  
ンのf-f遷移に基づく輝線ピークが観測された。発光ピー  
クには、450~750nmにPr<sup>3+</sup>イオンのf-f遷移に基づく輝  
線ピークが観測された。

(実施例3)原料粉末を、① Ca-アルファサイアロン:  
④ Tb-アルファサイアロン=50:50のモル比に混合し、  
この混合粉末をホットプレス装置を用いて20MPaの加圧  
下、1700℃、1atmの窒素雰囲気中で1時間反応させてTb  
3+イオンを付活させたCa-アルファサイアロン蛍光体(Ca  
0.38Tb0.25Si9.75Al2.25N15.25O0.75)を合成した。

【0037】図4(a)(b)は、各々、Tb<sup>3+</sup>イオンを付活さ  
せたCa-アルファサイアロン蛍光体の励起スペクトル、  
発光スペクトルを示したチャートである。励起スペク  
トルには、263nmに広いピークが認められた。発光ピー  
クには、470~650nmにTb<sup>3+</sup>イオンのf-f遷移に基づく輝線  
ピークが観測された。この輝線ピークは、550nmにおい  
て最大であり、緑色発光として観測される。

50 (実施例4)原料粉末を、① Ca-アルファサイアロン:

(6)

9

② Eu-アルファサイアロン：⑤ Dy-アルファサイアロン＝50：40：10のモル比に混合し、この混合粉末をホットプレス装置を用いて20MPaの加圧下、1700℃、1atmの窒素雰囲気中で1時間反応させてEu<sup>3+</sup>イオンを付活させたCa-アルファサイアロン蛍光体にさらにDy<sup>3+</sup>を共付活させた蛍光体(Ca<sub>0.38</sub>Eu<sub>0.20</sub>Dy<sub>0.05</sub>Si<sub>9.75</sub>Al<sub>2.25</sub>N<sub>15.25</sub>O<sub>75</sub>)を合成した。

【0038】図5(a)(b)は、各々、Eu<sup>2+</sup>イオンとDy<sup>3+</sup>イオンをともに付活させたCa-アルファサイアロン蛍光体の励起スペクトル、発光スペクトルを示したチャートである。

【0039】励起スペクトルには、290nmと450nmに広いピークが二つ認められた。この二つのピークの内、290nmのピークは、母体材料のCa-アルファサイアロンが励起されたピークに帰属し、450nmのピークは、Eu-(N, O)の電荷移動吸収帯に帰属する。発光ピークに観測されるピークは、一つであり、このピークは、Eu<sup>2+</sup>イオンのd-f遷移に基づいている。

(実施例5) 原料粉末を、⑥ Y-アルファサイアロン：② Eu-アルファサイアロン＝95：5のモル比に混合し、この混合粉末をホットプレス装置を用いて20MPaの加圧下、1700℃、1atmの窒素雰囲気中で1時間反応させてEu<sup>3+</sup>イオンを付活させたY-アルファサイアロン蛍光体(Y<sub>0.38</sub>Eu<sub>0.02</sub>Si<sub>9.75</sub>Al<sub>2.25</sub>N<sub>15.25</sub>O<sub>75</sub>)を合成した。

【0040】図6(a)(b)は、各々、Eu<sup>2+</sup>イオンを付活させたY-アルファサイアロン蛍光体の励起スペクトル、発光スペクトルを示したチャートである。励起スペクトルには、310nmと410nmに広いピークが二つ認められた。発光ピークには、570nmにピークが観測され、このピークは、Eu<sup>2+</sup>イオンのd-f遷移に基づいている。

(実施例6) 前記⑦のYb<sup>2+</sup>アルファサイアロン(Yb<sub>0.5</sub>Si<sub>9.75</sub>Al<sub>2.25</sub>N<sub>15.25</sub>O<sub>75</sub>)をそのまま蛍光体とした。

【0041】図7(a)(b)は、各々、Yb<sup>2+</sup>アルファサイアロン蛍光体の励起スペクトル、発光スペクトルを示したチャートである。励起スペクトルには、約240nmに広いピークが観測された。発光ピークには、510nmにピークが観測され、このピークは、Yb<sup>2+</sup>イオンのd-f遷移に基づいている。

(実施例7) 前記⑧のEr-アルファサイアロン(Er<sub>0.5</sub>Si<sub>9.75</sub>Al<sub>2.25</sub>N<sub>15.25</sub>O<sub>75</sub>)をそのまま蛍光体とした。

【0042】図8(a)(b)は、各々、Er<sup>3+</sup>アルファサイアロン蛍光体の励起スペクトル、発光スペクトルを示したチャートである。励起スペクトルには、263nmに広いピークと、400nm付近にEr<sup>3+</sup>イオンのf-f遷移に基づく輝線ピークが観測された。発光ピークには、500～600nmにEr<sup>3+</sup>イオンのf-f遷移に基づく輝線ピークが観測された。

10

【0043】もちろん、この出願の発明は、以上の実施形態及び実施例によって限定されるものではない。原料の調製、モル比、作製条件などの細部については様々な態様が可能であることは言うまでもない。

【0044】

【発明の効果】以上詳しく説明した通り、この出願の発明の希土類元素を付活させた酸窒化物蛍光体は、その励起スペクトルの位置が、従来の酸化物蛍光体と比較して長波長側にシフトし、吸収ピークが、青色LEDが発する発光(450～500nm)に重なる。このため、この出願の発明により、青色LEDを光源とする白色LEDの高輝度化を可能とする、希土類元素を付活させた酸窒化物蛍光体が提供される。

【0045】また、この出願の発明の希土類元素を付活させた酸窒化物蛍光体は、母体材料がアルファサイアロンであるため、熱及び機械的性質、さらに化学的安定性に優れる。したがって、この出願の発明により、厳しい環境下においても安定に動作可能な、すなわち耐光性に優れた、希土類元素を付活させた酸窒化物蛍光体が提供される。

【図面の簡単な説明】

【図1】Eu<sup>2+</sup>イオンの付活量を変化させたCa-アルファサイアロン蛍光体の赤色発光に関する励起スペクトルを示したチャートである。

【図2】Eu<sup>2+</sup>イオンの付活量を変化させたCa-アルファサイアロン蛍光体の発光スペクトルを示したチャートである。

【図3】(a)(b)は、各々、Pr<sup>3+</sup>イオンを付活させたCa-アルファサイアロン蛍光体の励起スペクトル、発光スペクトルを示したチャートである。

【図4】(a)(b)は、各々、Tb<sup>3+</sup>イオンを付活させたCa-アルファサイアロン蛍光体の励起スペクトル、発光スペクトルを示したチャートである。

【図5】(a)(b)は、各々、Eu<sup>2+</sup>イオンとDy<sup>3+</sup>イオンをともに付活させたCa-アルファサイアロン蛍光体の励起スペクトル、発光スペクトルを示したチャートである。

【図6】(a)(b)は、各々、Eu<sup>2+</sup>イオンを付活させたY-アルファサイアロン蛍光体の励起スペクトル、発光スペクトルを示したチャートである。

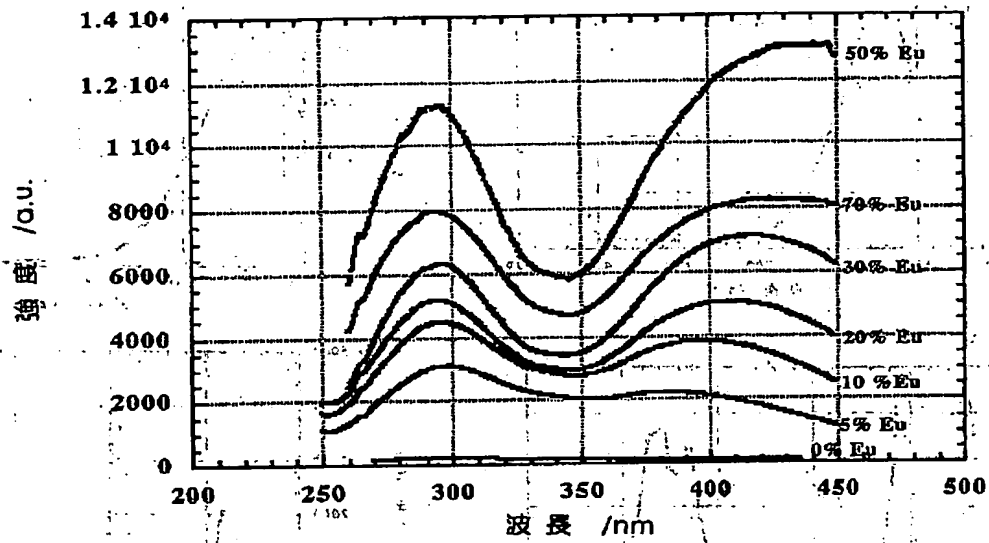
【図7】(a)(b)は、各々、Yb<sup>2+</sup>アルファサイアロン蛍光体の励起スペクトル、発光スペクトルを示したチャートである。

【図8】(a)(b)は、各々、Er<sup>3+</sup>アルファサイアロン蛍光体の励起スペクトル、発光スペクトルを示したチャートである。

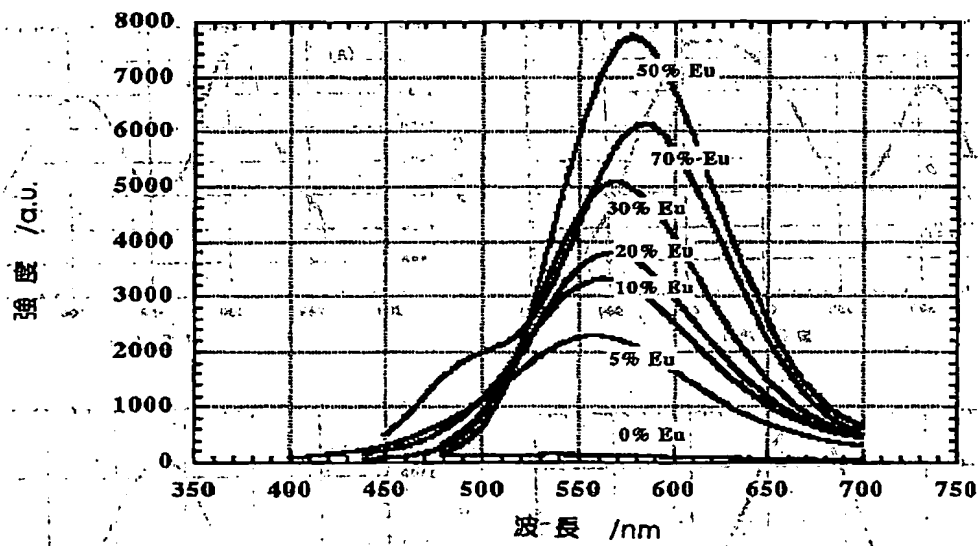


(7)

【図1】

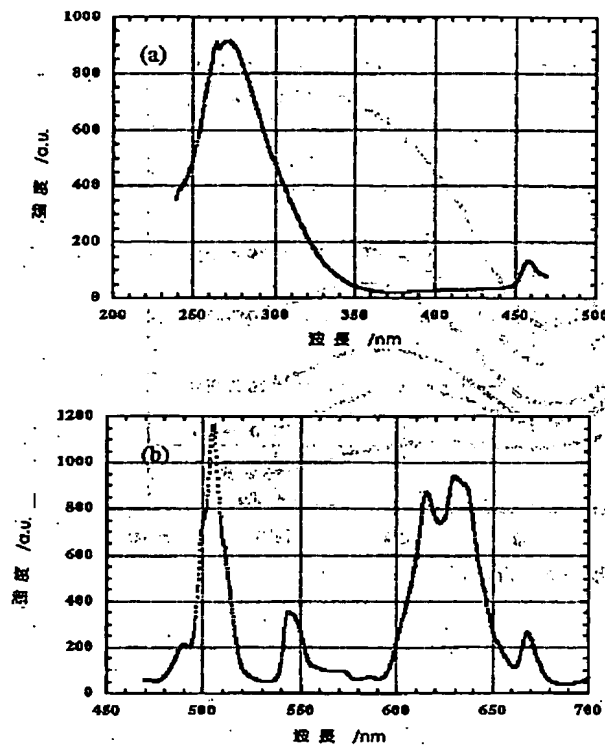


【図2】

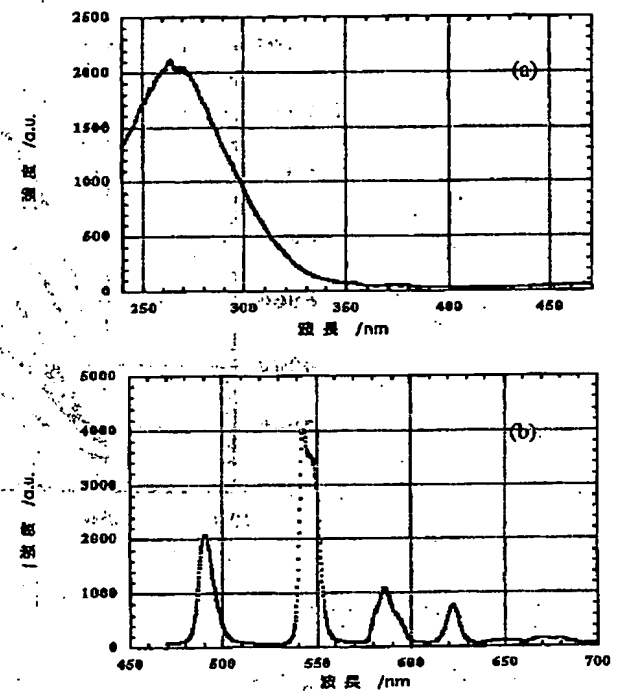


(8)

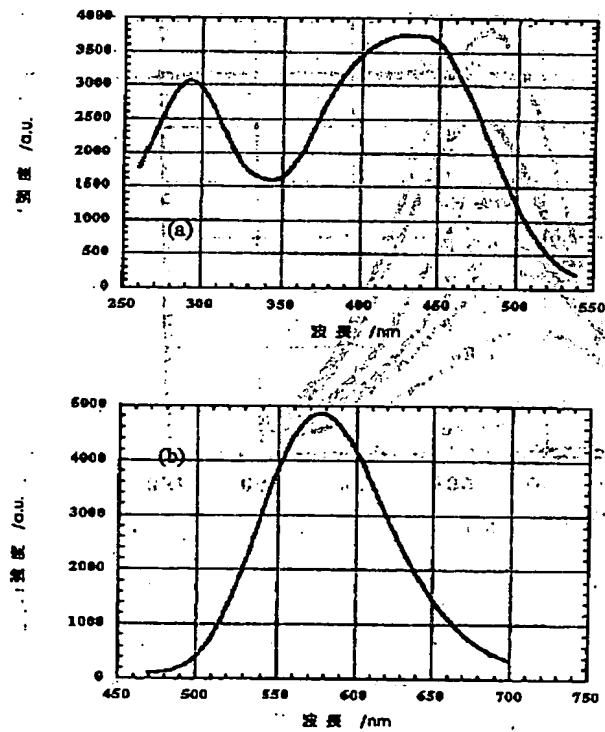
【図3】



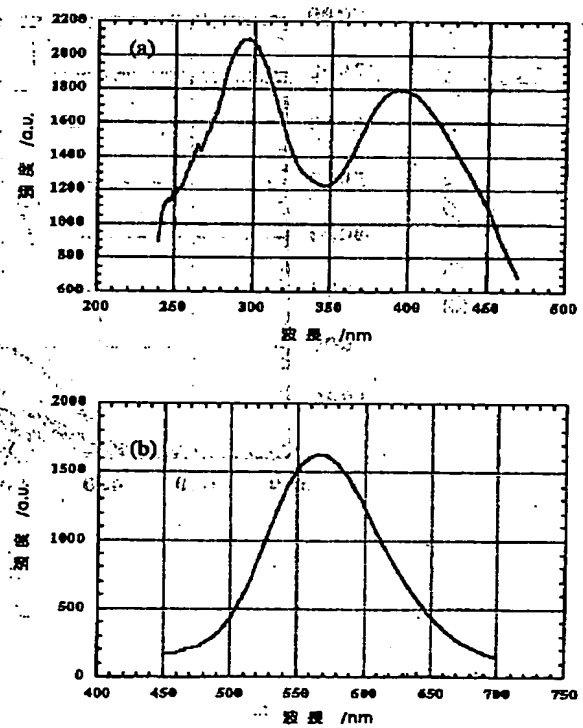
【図4】



【図5】

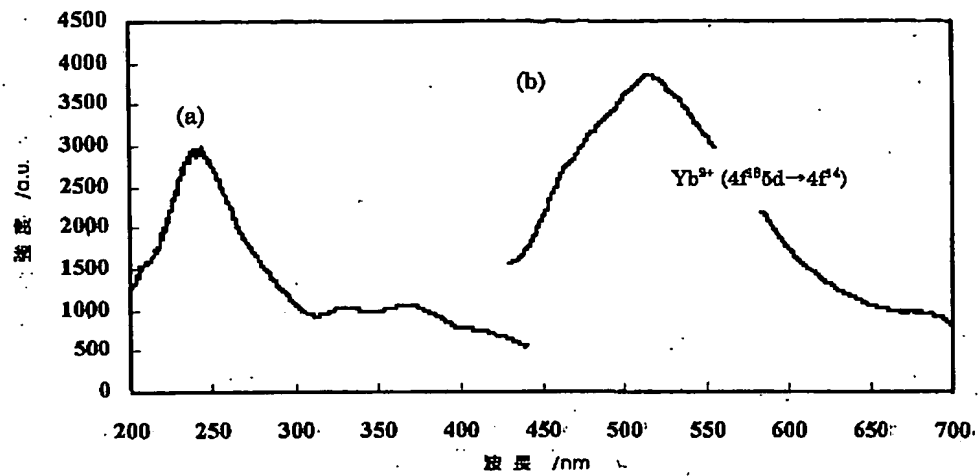


【図6】

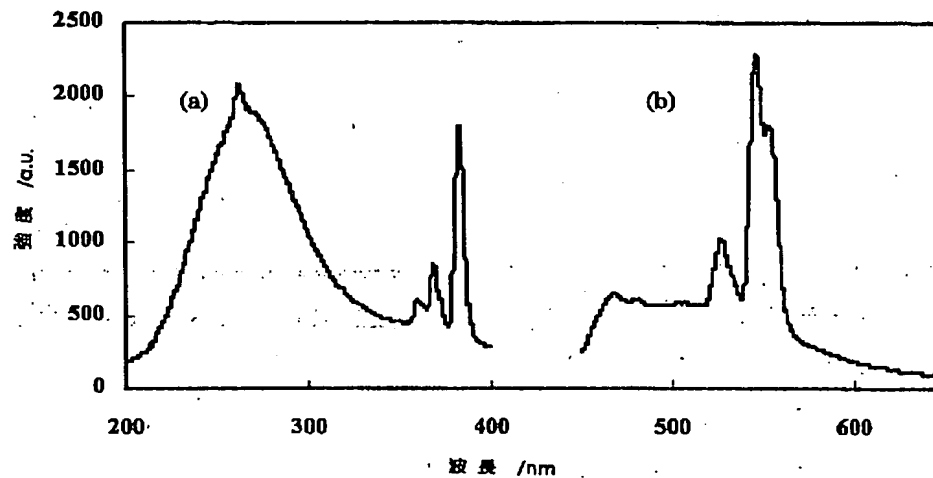


(9)

【図7】



【図8】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4G001 BA06 BA07 BA08 BA09 BA52  
 BB06 BB07 BB08 BB09 BB52  
 BC42 BC46 BD31 BE02  
 4H001 CA04 XA07 XA08 XA12 XA13  
 XA14 XA20 XA39 XA59 XA60  
 XA61 XA62 XA63 XA64 XA65  
 XA66 XA67 XA68 XA69 XA70  
 XA71 YA58 YA59 YA63 YA65  
 YA68 YA70

【公開番号】特開2002-363554

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【ST公報種別】A5

【公開日】2002年(2002)12月18日

【出願番号】特願2001-171831

【発行日】2005年(2005)7月7日

【部門区分】第3部門第3区分

【国際特許分類第7版】

C09K 11/64

C04B 35/599

C09K 11/80

【FI】

C09K 11/64 CPR

C09K 11/80

C04B 35/58 302 N

【手続補正書】

【提出日】2004年(2004)11月10日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【書類名】 明細書

【発明の名称】 希土類元素を付活させた酸窒化物蛍光体

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式： $\text{Me}_x\text{Si}_{12-(m+n)}\text{Al}_{(m+n)}\text{O}_n\text{N}_{16-n}\text{Re}_y\text{Re}_2z$  (式中の  $x$ ,  $y$ ,  $z$ ,  $m$  および  $n$  は係数である) で示され、アルファサイロンに固溶する金属  $\text{Me}$  ( $\text{Me}$  は、 $\text{Ca}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Y}$ 、又は  $\text{La}$  と  $\text{Ce}$  を除くランタニド金属の一種若しくは二種以上) の一部若しくは全

てが、発光の中心となるランタニド金属  $\text{Re}_1$  ( $\text{Re}_1$  は、 $\text{Ce}$ 、 $\text{Pr}$ 、 $\text{Eu}$ 、 $\text{Tb}$ 、 $\text{Yb}$ 、又は  $\text{Er}$  の一種若しくは二種以上) 又は二種類のランタニド金属  $\text{Re}_1$  及び共付活剤としての  $\text{Re}_2$  ( $\text{Re}_2$  は  $\text{Dy}$

) で置換された蛍光体であることを特徴とする希土類元素を付活させた酸窒化物蛍光体。

【請求項2】 金属  $\text{Me}$  が二価のとき、 $0.6 < m < 3.0$ 、かつ  $0 \leq n < 1.5$  である請求項1記載の希土類元素を付活させた酸窒化物蛍光体。

【請求項3】 金属  $\text{Me}$  が三価のとき、 $0.9 < m < 4.5$ 、かつ  $0 \leq n < 1.5$  である請求項1記載の希土類元素を付活させた酸窒化物蛍光体。

【請求項4】  $m=1.5$ 、 $n=0.75$  であり、組成式： $\text{Me}_x\text{Si}_{9.75}\text{Al}_{2.25}\text{O}_{0.75}\text{N}_{15.25}\text{Re}_y\text{Re}_2z$  において、 $0.3 < x+y < 0.75$ 、かつ  $0.01 < y+z < 0.7$  (ただし、 $y > 0.01$ 、 $0.0 \leq z < 0.1$ ) である請求項1乃至3いずれかに記載の希土類元素を付活させた酸窒化物蛍光体。

【請求項5】  $0.3 < x+y+z < 1.5$ 、 $0.01 < y < 0.7$ 、かつ  $0.0 \leq z < 0.1$  である請求項4記載の希土類元素を付活させた酸窒化物蛍光体。

【請求項6】 金属  $\text{Me}$  が  $\text{Ca}$  である請求項2、4又は5いずれかに記載の希土類元素を付活させた酸窒化物蛍光体。

【請求項7】

発光源と蛍光体を備えた照明装置において、少なくとも請求項1乃至6のいずれかに記載の蛍光体を用いることを特徴とする照明装置。

【請求項8】

発光源が青色発光ダイオード(青色LED)であり、照明装置が白色発光ダイオード(白色LED)であることを特徴とする請求項7に記載の照明装置。

【請求項9】

発光体がEu<sup>2+</sup>イオンを付活したCa-アルファサイアロンであることを特徴とする請求項 4  
7または8のいずれかに記載の照明装置。

#### 【請求項10】

特許法第17条/2/規定ニ準拠/掲載

発光源が450～550nmの波長の光を発するInGa系青色LEDであり、蛍光体がこの青色LEDの光で励起され、590nmの黄色光を発し、青色LEDが発する青色光と蛍光体が発する黄色光が混合されることにより白色光を発する。日本国特許庁 (JP)  
特徴とする請求項7乃至9のいずれかに記載の照明装置。特開2002-363554

#### 【発明の詳細な説明】

#### 【0001】

#### 【発明の属する技術分野】

この出願の発明は、希土類元素を付活させた窒化物蛍光体に関するものである。さらに詳しくは、この出願の発明は、青色発光ダイオード（青色LED）を光源とする白色発光ダイオード（白色LED）の高輝度化を可能とする、希土類元素を付活させた窒化物蛍光体に関するものである。

#### 【0002】

#### 【従来の技術】

ケイ酸塩、リン酸塩（たとえばアパタイトなど）、さらにアルミン酸塩を母体材料とし、これら母体材料に遷移金属若しくは希土類金属を付活させた蛍光体が、広く知られている。

#### 【0003】

一方、窒化物若しくは窒化物を母体材料とした遷移金属若しくは希土類金属付活の蛍光体は、さほど知られていない。

窒化物蛍光体としては、たとえば、ドイツ特許第789,890号公報にマンガン活性化アルミニウムが、また、文献「Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.」17(8), 1431-5 (1981)に、希土類元素により活性化させたマグネシウム窒化ケイ素 (MgSiN<sub>2</sub>) が記載されている。最近では、歪んだウルツ型構造を有するZnSiN<sub>2</sub>にMnを付活させた赤色蛍光体 (T. Endo et al. 「High pressure synthesis of "periodic compound" and its optical and lity Materials, Volume C, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, pp. 107-112(1993)）や、CaSiN<sub>2</sub>にEuを付活させた赤色蛍光体 (S. S. Lee et al. 「Photoluminescence and Electroluminescence Characteristic of CaSiN<sub>2</sub>:Eu」, Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng., 3241, 75-83(1997)）、さらに、Ba<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>にEuを付活させた蛍光体などが報告されているのみである。

#### 【0004】

窒化物蛍光体については、ベータサイアロンを母体材料とする蛍光体（特開昭60-206889号公報）をはじめ、ケイ酸塩鉱物やアパタイト構造を有するY-Si-O-N系複合窒化ケイ素にCeを付活させた蛍光体 (J. W. H. van Krevel et al. 「Long wavelength Ce<sup>3+</sup> emission in Y-Si-O-N materials」, J. Alloys and Compounds, 268, 272-277(1998)）や、ベータアルミナ構造を有するBa<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>Al<sub>11</sub>O<sub>16</sub>N<sub>2</sub>蛍光体 (H. Hintzen et al. 「On the Existence of Europium Aluminum Oxynitrides with a Magnetoplumbite or β-Alumina-Type Structure」, J. Solid State Chem., 142, 48-50(1999)、及びS. R. Jansen et al.

「Eu-Doped Barium Aluminum Oxynitride with β-Alumina-Type Structure as New Blue-Emitting Phosphor」, J. Electrochem. Soc., 146, 800-806(1999)）が報告されている。最近では、オキシナトリドガラスを母体材料とする蛍光体が提案されているのみである（特願2000-030280）。

#### 【0005】

ところで、防災照明若しくは信号灯などの信頼性が要求される分野、車載照明や液晶のバックライトのように小型軽量化が望まれる分野、また、駅の行き先案内板などのように視認性が必要とされる分野などには、白色LEDが用いられてきている。この白色LEDの発光色、すなわち白色光は、光の混色により得られものであり、発光源である波長450～550nm

(3)

のInGa<sub>N</sub>系の青色LEDが発する青色光と、蛍光体が発する黄色光とが混合したものである。 6

【0006】

このような白色LEDに適当な蛍光体としては、組成式：

特許法第17条/2/規定ニヨル補正/掲載

(Y, Gd)<sub>3</sub>(Al, Ga)<sub>5</sub>O<sub>12</sub>で示されるYAG系酸化物にCeをドーピングした蛍光体が最もよく用いられ

日本国特許庁 (JP)

ている。この蛍光体は、発光源である前記InGa<sub>N</sub>系の青色LEDチップの表面に薄くコーティングされ

日本国特許庁 (JP)

【0007】

特開2002-363554

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、酸化物系蛍光体は、一般に、励起波長が400nmを超えると、スペクトル強度が著しく減少するという欠点を有している。したがって、InGa<sub>N</sub>系青色LEDのチップ表面にYAG系酸化物からなる蛍光体をコーティングして得られる白色LEDは、蛍光体であるYAG系酸化物の励起エネルギーと、光源の青色LEDの励起エネルギーとが一致せず、励起エネルギーが効率よく変換されないため、高輝度の白色LEDを作製することは難しいとされていた。

【0008】

この出願の発明は、以上の通りの事情に鑑みてなされたものであり、青色発光ダイオード（青色LED）を光源とする白色発光ダイオード（白色LED）の高輝度化を可能とする、希土類元素を付活させた酸窒化物蛍光体を提供することを課題としている。

【0009】

【課題を解決するための手段】

この出願の発明の発明者らは、発光の中心となる希土類元素の周りを囲む酸素原子を窒素原子に置き換え、希土類元素の電子が、周りにある原子から受ける影響を緩和させることにより、従来の酸化物系蛍光体が示す励起・発光ピークの位置が長波長側に移行するとの技術的知見を得、この技術的知見に基づき、オキシナイトライドガラスを母体材料に用い、可視領域（ $\leq 500 \mu\text{m}$ ）にも及ぶ励起スペクトルを有する蛍光体を前述の通り提案している（特願2000-030280号）。

【0010】

そして、この出願の発明は、前記技術的知見を基礎とし、また別の酸化物系蛍光体の存在について鋭意検討した結果、オキシナイトライドガラスよりも窒素含有率の高いアルファサイアロンを母体材料に用い、母体材料であるアルファサイアロンに固溶する金属Me（Meは、Ca、Mg、Y、又はLaとCeを除くランタニド金属の一種若しくは二種以上）の一部若しくは全てが、発光の中心となるランタニド金属Re<sub>1</sub>（Re<sub>1</sub>は、Ce、Pr、Eu、Tb、Yb、又はErの一種若しくは二種以上）又は二種類のランタニド金属Re<sub>1</sub>及び共付活剤としてのRe<sub>2</sub>（Re<sub>2</sub>はDy）で置換した結晶性の酸窒化物蛍光体が、高輝度の白色LEDを可能とすることを見出し、この出願の発明を完成させたのである。

【0011】

この出願の発明は、前述の課題を解決するものとして、一般式： $\text{Me}_x\text{Si}_{12-(m+n)}\text{Al}_{(m+n)}\text{O}_n\text{N}_{16-n}:\text{Re}_y\text{Re}_z$ （式中のx、y、z、mおよびnは係数である）で示され、アルファサイアロンに固溶する金属Me（Meは、Ca、Mg、Y、又はLaとCeを除くランタニド金属の一種若しくは二種以上）の一部若しくは全てが、発光の中心となるランタニド金属Re<sub>1</sub>（Re<sub>1</sub>は、Ce、Pr、Eu、Tb、Yb、又はErの一種若しくは二種以上）又は二種類のランタニド金属Re<sub>1</sub>及び共付活剤としてのRe<sub>2</sub>（Re<sub>2</sub>はDy）で置換された蛍光体であることを特徴とする希土類元素を付活させた酸窒化物蛍光体（請求項1）を提供する。

【0012】

またこの出願の発明は、金属Meが二価のとき、 $0.6 < m < 3.0$ 、かつ $0 \leq n < 1.5$ であること（請求項2）、若しくは金属Meが三価のとき、 $0.9 < m < 4.5$ 、かつ $0 \leq n < 1.5$ であること一態様として提供する。

【0013】

さらにこの出願の発明は、以上の希土類元素を付活させた酸窒化物蛍光体に関し、 $m=1.5$ 、 $n=0.75$ であり、組成式： $\text{Me}_x\text{Si}_{9.75}\text{Al}_{2.25}\text{O}_{0.75}\text{N}_{15.25}:\text{Re}_y\text{Re}_z$ において、 $0.3 < x+y <$

(4)

0.75、かつ  $0.01 < y+z < 0.7$  (ただし、 $y > 0.01$ 、 $0.0 \leq z < 0.1$ ) であること (請求項 4)、さらに、 $0.01 < y < 0.7$ 、かつ  $0.0 \leq z < 0.1$  であること (請求項 5) を一態様として提供する。

【0014】

特許法第17条/2/規定ニヨリ補正/掲載

さらにまたこの出願の発明は、金属MeがCaであること (請求項 6) を一態様として提供する。

そしてこの出願の発明は、発光源と蛍光体を備えた照明装置において、少なくとも以上

いずれかの蛍光体を用いることを特徴とする照明装置 (請求項 7) を提供し、発光源が青色発光ダイオード (白色LED) であり、照明装置が白色発光ダイオード (白色LED) であることを特徴とする照明装置 (請求項 8) や、発光体が  $\text{Eu}^{2+}$  イオンを付活したCa-アルファ

サイアロンであることを特徴とする照明装置 (請求項 9)、発光源が450~550nmの波長の光を発するInGa系青色LEDであり、蛍光体がこの青色LEDの光で励起されて560nm~590nmの黄色光を発し、青色LEDが発する青色光と蛍光体が発する黄色光が混合されることにより白色光となることを特徴とする照明装置 (請求項 10) も提供する。

以下、実施例を示しつつ、この出願の発明の希土類元素を付活させた酸窒化物蛍光体についてさらに詳しく説明する。

【0015】

【発明の実施の形態】

この出願の発明の希土類元素を付活させた酸窒化物蛍光体は、前述の通り、一般式： $\text{Me}_x\text{Si}_{12-(m+n)}\text{Al}_{(m+n)}\text{O}_n\text{N}_{16-n}\text{Re}_1\text{yRe}_2\text{z}$  で示され、アルファサイアロンに固溶する金属Me (Meは、Ca、Mg、Y、又はLaとCeを除くランタニド金属の一種若しくは二種以上) の一部若

しくは全てが、発光の中心となるランタニド金属Re1 (Re1は、Ce、Pr、Eu、Tb、Yb、又はErの一種若しくは二種以上) 又は二種類のランタニド金属Re1及び共付活剤としてのRe2 (Re2はDy) で置換されている。

【0016】

この出願の発明の希土類元素を付活させた酸窒化物蛍光体において、金属Meは、 $(\text{Si}, \text{Al})_3(\text{N}, \text{O})_4$  の4式量を含むアルファサイアロンの大きな単位胞3個当たり最低1個から、単位胞1個当たり最高1個まで固溶する。固溶限界は、一般に、金属Meが二価のとき、前述の一般式において、 $0.6 < m < 3.0$ 、かつ  $0 \leq n < 1.5$  であり、金属Meが三価のとき、 $0.9 < m < 4.5$ 、かつ  $0 \leq n < 1.5$  である。この範囲以外の領域では、アルファサイアロンとならなくなる。

【0017】

この金属Meの一部若しくは全てを置換し、付活する、発光の中心となるランタニド金属Re1のイオン間距離は、最低約5オングストロームであり、これまでに知られている蛍光体の3~4オングストロームよりはるかに大きい。このため、母体材料に含まれる発光の中心となるランタニド金属の濃度が高いときに生じていた濃度消光による発光強度の著しい低下を抑制することができると考えられる。

【0018】

また、この出願の発明の希土類元素を付活させた酸窒化物蛍光体では、前記金属Meを発光の中心となるランタニド金属Re1の他に、共付活剤であるランタニド金属Re2で置換することができるが、この共付活剤としてのランタニド金属Re2の共付活効果は、二つ考えら

れる。一つは増感作用であり、もう一つは、キャリアーのトラップ準位を新たに形成し、長残光の発現若しくはその改善、さらに熱ルミネセンスを改善させるなどである。このようなランタニド金属Re2の置換量は、共付活剤であることから、一般に、前述の一般式に

において、 $0.0 \leq z < 0.1$  とするのが適当である。

【0019】

さらに、この出願の発明の希土類元素を付活させた酸窒化物蛍光体は、前述の通り、アルファサイアロンを母体材料とするものであり、ベータサイアロンを母体材料とする蛍光体とは、組成及び結晶構造において本質的に異なる。

【0020】

(5)

すなわち、ベータサイアロンは、一般式： $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_2\text{N}_{8-z}$  ( $0 < z < 4.2$ ) で示され、ベータ型窒化ケイ素の固溶体であり、Si位置の一部がAlで、また、N位置の一部がOで置換されたものである。

【0021】

特許法第17条/2/規定ニヨリ補正ノ掲載

これに対し、アルファサイアロンは、一般式： $\text{Me}_x\text{Si}_{12-(m+n)}\text{Al}_{(m+n)}\text{O}_n\text{N}_{16-n}$  で示され、アルファ型窒化ケイ素の固溶体であり、Si-N結合の一部がAl-N結合で置換されるとともに、特定

Ca、Mg、Y、又はLaとCeを除くランタニド金属の一種若しくは二種以上) が、格子間に侵入、固溶したものである。

特開2002-363554

【0022】

このように両者では固溶状態が異なるため、ベータサイアロンは酸素含有率が高く、アルファサイアロンは窒素含有率が高くなっている。

そして、ベータサイアロンを母体材料とし、発光の中心となるCe、Pr、Eu、Tb、Yb及びErの希土類酸化物の一種若しくは二種以上を添加して合成した蛍光体は、ベータサイアロンにはそれら金属が固溶しないため、ベータサイアロン粒子間に希土類金属を含む化合物が生成した混合材料となる。

【0023】

これに対し、アルファサイアロンが母体材料であると、その結晶構造に金属Me (Meは、Ca、Mg、Y、又はLaとCeを除くランタニド金属の一種若しくは二種以上) を取り込み、固溶させ、また、発光の中心となるCe、Pr、Eu、Tb、Yb及びErの希土類元素が、その金属Meと置換するため、アルファサイアロン構造の単一相から構成される酸窒化物蛍光体が得られる。

【0024】

したがって、母体材料をベータサイアロンとするか、あるいはアルファサイアロンとするかにより得られる蛍光体は、組成及び結晶構造において全く異なり、これは蛍光体の発光特性に反映される。

【0025】

すなわち、ベータサイアロンを母体材料とする場合、前述の特開昭60-206889号公報の実施例33~35に記載されているようなベータサイアロンにEr酸化物を添加し合成した蛍光体の有する発光色は、青色 (410~440nm) であるが、この出願の発明の希土類元素を付活させた酸窒化物蛍光体は、後述する実施例1及び図2に示したように、同じErの付活により発光色は、橙色から赤色 (570~590nm) である。この現象から、アルファサイアロンの結晶構造中にErが取り込まれることにより、結晶を構成する窒素原子の影響をErが受け、酸化物を母体材料とする蛍光体では実現が非常に難しいとされる光源の長波長化が、容易に起こるものと推察される。

【0026】

また、母体材料がアルファサイアロンであることから、この出願の発明の希土類元素を付活させた酸窒化物蛍光体は、母体材料のアルファサイアロンの長所をも兼ね備える。

【0027】

すなわち、アルファサイアロンは、熱及び機械的性質に優れ、励起エネルギーが失われる原因となる熱的緩和現象を抑えることができ、したがって、この出願の発明の希土類元素を付活させた酸窒化物蛍光体は、温度上昇にともなう発光強度の減少率が小さくなる。このため、使用可能な温度域は、これまでの蛍光体に比べ広くなる。

【0028】

また、アルファサイアロンは、化学的安定性にも優れ、したがって、耐光性に優れる蛍光体となる。

そして、この出願の発明の希土類元素を付活させた酸窒化物蛍光体は、組成式中のO/N比、金属Meを置換するランタニド金属Re1の種類の選択、及び共付活剤としてのランタニド金属Re2の有無により、紫外線からX線、さらには電子線によって励起可能となる。

【0029】

特に、この出願の発明の希土類元素を付活させた酸窒化物蛍光体の中で、 $m=1.5$ 、 $n=0.7$



(6)

5であり、組成式： $\text{Me}_x\text{Si}_{9.75}\text{Al}_{2.25}\text{O}_{0.75}\text{N}_{15.25}\text{Re}_y\text{Re}_{2z}$ において、 $0.3 < x+y < 0.75$ 、かつ  $0.01 < y+z < 0.7$  (ただし、 $y > 0.01$ 、 $0.0 \leq z < 0.1$ )、若しくは  $0.3 < x+y+z < 1.5$ 、 $0.01 < y < 0.7$ 、かつ  $0.0 \leq z < 0.1$ の条件を満たし、金属MeがCaであるものは、特に発光特許法第17条/2/規定ニ補正/掲載

優れ、紫外一可視光励起蛍光体のみならず、電子線励起蛍光体にも応用が期待される。

【0030】

このように、この出願の発明の希土類元素を付活させた窒化物蛍光体は、白色LEDの作製に特に有効であり、光源となるInGaN系青色LEDに適した蛍光体である。

【0031】

【実施例】

希土類元素を付活させた窒化物蛍光体を、ホットプレス装置を用い、20MPaの加圧下、1700°C、1atmの窒素雰囲気中で1時間反応させて、以下に示す八つの原料粉末を作製した。この原料の出発原料として用いた化学試薬のモル比も以下の通りとした。

- 1) Ca-アルファサイアロン ( $\text{Ca}_{0.75}\text{Si}_{9.75}\text{Al}_{2.25}\text{N}_{15.25}\text{O}_{0.75}$ )  
窒化ケイ素 ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) : 窒化アルミニウム (AlN) : 酸化カルシウム ( $\text{CaO}$ )  
=13 : 9 : 3
- 2) Eu-アルファサイアロン ( $\text{Eu}_{0.5}\text{Si}_{9.75}\text{Al}_{2.25}\text{N}_{15.25}\text{O}_{0.75}$ )  
窒化ケイ素 ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) : 窒化アルミニウム (AlN) : 酸化ユーロピウム ( $\text{Eu}_2\text{O}_3$ )  
=13 : 9 : 1
- 3) Pr-アルファサイアロン ( $\text{Pr}_{0.5}\text{Si}_{9.75}\text{Al}_{2.25}\text{N}_{15.25}\text{O}_{0.75}$ )  
窒化ケイ素 ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) : 窒化アルミニウム (AlN) : 酸化プラセオジウム ( $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ )  
=30 : 27 : 1
- 4) Tb-アルファサイアロン ( $\text{Tb}_{0.5}\text{Si}_{9.75}\text{Al}_{2.25}\text{N}_{15.25}\text{O}_{0.75}$ )  
窒化ケイ素 ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) : 窒化アルミニウム (AlN) : 酸化テルビウム ( $\text{Tb}_4\text{O}_7$ )  
=26 : 18 : 1
- 5) Dy-アルファサイアロン ( $\text{Dy}_{0.5}\text{Si}_{9.75}\text{Al}_{2.25}\text{N}_{15.25}\text{O}_{0.75}$ )  
窒化ケイ素 ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) : 窒化アルミニウム (AlN) : 酸化ディスプロシウム ( $\text{Dy}_2\text{O}_3$ )  
=13 : 9 : 1
- 6) Y-アルファサイアロン ( $\text{Y}_{0.5}\text{Si}_{9.75}\text{Al}_{2.25}\text{N}_{15.25}\text{O}_{0.75}$ )  
窒化ケイ素 ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) : 窒化アルミニウム (AlN) : 酸化ディスプロシウム ( $\text{Dy}_2\text{O}_3$ )  
=13 : 9 : 1
- 7) Yb-アルファサイアロン ( $\text{Yb}_{0.5}\text{Si}_{9.75}\text{Al}_{2.25}\text{N}_{15.25}\text{O}_{0.75}$ )  
窒化ケイ素 ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) : 窒化アルミニウム (AlN) : 酸化イッテルビウム ( $\text{Yb}_2\text{O}_3$ )  
=13 : 9 : 1
- 8) Er-アルファサイアロン ( $\text{Er}_{0.5}\text{Si}_{9.75}\text{Al}_{2.25}\text{N}_{15.25}\text{O}_{0.75}$ )  
窒化ケイ素 ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) : 窒化アルミニウム (AlN) : 酸化エルビウム ( $\text{Er}_2\text{O}_3$ )  
=13 : 9 : 1

(実施例1)

$\text{Eu}^{2+}$ イオンの付活量を変化させたCa-アルファサイアロン蛍光体を、上記1)及び2)の原料粉末を用いて七種類作製した。作製条件は、原料粉末を以下のモル比に混合し、ホットプレス装置を用い、20MPaの加圧下、1700°C、1atmの窒素雰囲気中で1時間反応させた。

- [1] Ca(0%Eu)-アルファサイアロン蛍光体 ( $\text{Ca}_{0.75}\text{Si}_{9.75}\text{Al}_{2.25}\text{N}_{15.25}\text{O}_{0.75}$ )  
1) Ca-アルファサイアロンのみを原料とした。
- [2] Ca(5%Eu)-アルファサイアロン蛍光体 ( $\text{Ca}_{0.71}\text{Eu}_{0.025}\text{Si}_{9.75}\text{Al}_{2.25}\text{N}_{15.25}\text{O}_{0.75}$ )  
1) Ca-アルファサイアロン : 2) Eu-アルファサイアロン = 95 : 5
- [3] Ca(10%Eu)-アルファサイアロン蛍光体 ( $\text{Ca}_{0.68}\text{Eu}_{0.05}\text{Si}_{9.75}\text{Al}_{2.25}\text{N}_{15.25}\text{O}_{0.75}$ )  
1) Ca-アルファサイアロン : 2) Eu-アルファサイアロン = 90 : 10
- [4] Ca(20%Eu)-アルファサイアロン蛍光体 ( $\text{Ca}_{0.60}\text{Eu}_{0.10}\text{Si}_{9.75}\text{Al}_{2.25}\text{N}_{15.25}\text{O}_{0.75}$ )  
1) Ca-アルファサイアロン : 2) Eu-アルファサイアロン = 80 : 20
- [5] Ca(30%Eu)-アルファサイアロン蛍光体 ( $\text{Ca}_{0.53}\text{Eu}_{0.15}\text{Si}_{9.75}\text{Al}_{2.25}\text{N}_{15.25}\text{O}_{0.75}$ )

(7)

[1] Ca-アルファサイアロン: 2) Eu-アルファサイアロン=70:30

14

[6] Ca(50%Eu)-アルファサイアロン蛍光体(Ca<sub>0.38</sub>Eu<sub>0.25</sub>Si<sub>9.75</sub>Al<sub>2.25</sub>N<sub>15.25</sub>O<sub>0.75</sub>):

1) Ca-アルファサイアロン: 2) Eu-アルファサイアロン=50:50

特許法第17条/2/規定ニ補正ノ掲載

[7] Ca(70%Eu)-アルファサイアロン蛍光体(Ca<sub>0.23</sub>Eu<sub>0.35</sub>Si<sub>9.75</sub>Al<sub>2.25</sub>N<sub>15.25</sub>O<sub>0.75</sub>):

1) Ca-アルファサイアロン: 2) Eu-アルファサイアロン=30:70

図1は、これら[1]~[7]の蛍光体の赤色発光に関するスペクトルを示したチャートである。

## 【0032】

いずれの蛍光体の励起スペクトルにも、280nmと400~450nmに広いピークが認められる。この二つのピークは、Eu<sup>2+</sup>イオンが付活される割合が50%まで、付活量の増加にともないピーク強度の増大が見られる。一方、付活量が50%を超えると、濃度消光によるピーク強度の減少が起こるが、それでも付活量が30%のときよりピーク強度は依然として高い。

## 【0033】

励起スペクトルに現れた二つのピークの内、280nmのピークは、母体材料Ca-アルファサイアロンが励起されたピークに帰属し、400~450nmのピークは、Eu-(N又はO)の電荷移動吸収帯に帰属する。後者のEu-(N, O)の電荷移動吸収帯に帰属するピークは、Eu<sup>2+</sup>イオンの付活量の増加にともない長波長側にシフトしていることから、InGaN系青色LEDの励起光(450~550nm)として利用可能である。

## 【0034】

図2は、Eu<sup>2+</sup>イオンの付活量を変化させたCa-アルファサイアロン蛍光体の発光スペクトルを示したチャートである。

観測されたピークは一つであり、このピークは、Eu<sup>2+</sup>イオンの付活量の増加にしたがって560nmから590nmに連続的にシフトした。この発光スペクトルにおいても、図1に示した励起スペクトルと同様に、ピークの最大強度は、Eu<sup>2+</sup>イオンの付活量が50%のとき観測され、付活量が50%を超えると、濃度消光によるピーク強度の減少が起こるが、それでも付活量が30%のときよりピーク強度は依然として高い。

## 【0035】

なお、以上のCa-アルファサイアロン蛍光体がEu<sup>2+</sup>イオン付活量を有するのは、前述の通り、付活したEu<sup>2+</sup>イオン間の距離が約5オングストロームも離れていることによるものである。

## (実施例2)

原料粉末を、1) Ca-アルファサイアロン: 3) Pr-アルファサイアロン=50:50のモル比に混合し、この混合粉末をホットプレス装置を用いて20MPaの加圧下、1700℃、1atmの窒素雰囲気中で1時間反応させてPr<sup>3+</sup>イオンを付活させたCa-アルファサイアロン蛍光体(Ca<sub>0.38</sub>Pr<sub>0.25</sub>Si<sub>9.75</sub>Al<sub>2.25</sub>N<sub>15.25</sub>O<sub>0.75</sub>)を合成した。

## 【0036】

図3(a)(b)は、各々、Pr<sup>3+</sup>イオンを付活させたCa-アルファサイアロン蛍光体の励起スペクトル、発光スペクトルを示したチャートである。

励起スペクトルには、263nmに広いピークと、460nm付近にPr<sup>3+</sup>イオンのf-f遷移に基づく輝線ピークが観測された。発光ピークには、450~750nmにPr<sup>3+</sup>イオンのf-f遷移に基づく輝線ピークが観測された。

## (実施例3)

原料粉末を、1) Ca-アルファサイアロン: 4) Tb-アルファサイアロン=50:50のモル比に混合し、この混合粉末をホットプレス装置を用いて20MPaの加圧下、1700℃、1atmの窒素雰囲気中で1時間反応させてTb<sup>3+</sup>イオンを付活させたCa-アルファサイアロン蛍光体(Ca<sub>0.38</sub>Tb<sub>0.25</sub>Si<sub>9.75</sub>Al<sub>2.25</sub>N<sub>15.25</sub>O<sub>0.75</sub>)を合成した。

## 【0037】

図4(a)(b)は、各々、Tb<sup>3+</sup>イオンを付活させたCa-アルファサイアロン蛍光体の励起スペクトル、発光スペクトルを示したチャートである。

励起スペクトルには、263nmに広いピークが認められた。発光ピークには、470~650nm。

(8)

に $Tb^{3+}$ イオンのf-f遷移に基づく輝線ピークが観測された。この輝線ピークは、550nmにおいて最大であり、緑色発光として観測される。

(実施例4)

特許法第17条/2/規定ニヨリ補正/掲載

原料粉末を、1) Ca-アルファサイアロン：2) Eu-アルファサイアロン：5) Dy-アルファサイアロン=50：40：10のモル比に混合し、この混合粉末をホットプレス装置を用いて20MPaの圧力、1atmの窒素雰囲気中で1時間反応させて $Eu^{3+}$ イオンを付活させたCa-アルファサイアロン蛍光体にさらし、特開2002-363554に開示された蛍光体(Ca<sub>0.38</sub>Eu<sub>0.20</sub>Dy<sub>0.05</sub>Si<sub>0.75</sub>Al<sub>1.25</sub>N<sub>1.5</sub>O<sub>0.75</sub>)を合成した。

【0038】

図5(a)(b)は、各々、 $Eu^{2+}$ イオンと $Dy^{3+}$ イオンをともに付活させたCa-アルファサイアロン蛍光体の励起スペクトル、発光スペクトルを示したチャートである。

【0039】

励起スペクトルには、290nmと450nmに広いピークが二つ認められた。この二つのピークの内、290nmのピークは、母体材料のCa-アルファサイアロンが励起されたピークに帰属し、450nmのピークは、Eu-(N, O)の電荷移動吸収帯に帰属する。発光ピークに観測されるピークは、一つであり、このピークは、 $Eu^{2+}$ イオンのd-f遷移に基づいている。

(実施例5)

原料粉末を、6) Y-アルファサイアロン：2) Eu-アルファサイアロン=95：5のモル比に混合し、この混合粉末をホットプレス装置を用いて20MPaの加圧下、1700℃、1atmの窒素雰囲気中で1時間反応させて $Eu^{3+}$ イオンを付活させたY-アルファサイアロン蛍光体(Y<sub>0.38</sub>Eu<sub>0.02</sub>Si<sub>0.75</sub>Al<sub>1.25</sub>N<sub>1.5</sub>O<sub>0.75</sub>)を合成した。

【0040】

図6(a)(b)は、各々、 $Eu^{2+}$ イオンを付活させたY-アルファサイアロン蛍光体の励起スペクトル、発光スペクトルを示したチャートである。

励起スペクトルには、310nmと410nmに広いピークが二つ認められた。発光ピークには、570nmにピークが観測され、このピークは、 $Eu^{2+}$ イオンのd-f遷移に基づいている。

(実施例6)

前記7)のYb<sup>2+</sup>アルファサイアロン(Yb<sub>0.5</sub>Si<sub>0.75</sub>Al<sub>1.25</sub>N<sub>1.5</sub>O<sub>0.75</sub>)をそのまま蛍光体とした。

【0041】

図7(a)(b)は、各々、Yb<sup>2+</sup>アルファサイアロン蛍光体の励起スペクトル、発光スペクトルを示したチャートである。

励起スペクトルには、約240nmに広いピークが観測された。発光ピークには、510nmにピークが観測され、このピークは、Yb<sup>2+</sup>イオンのd-f遷移に基づいている。

(実施例7)

前記8)のEr-アルファサイアロン(Er<sub>0.5</sub>Si<sub>0.75</sub>Al<sub>1.25</sub>N<sub>1.5</sub>O<sub>0.75</sub>)をそのまま蛍光体とした。

【0042】

図8(a)(b)は、各々、Er<sup>3+</sup>アルファサイアロン蛍光体の励起スペクトル、発光スペクトルを示したチャートである。

励起スペクトルには、263nmに広いピークと、400nm付近にEr<sup>3+</sup>イオンのf-f遷移に基づく輝線ピークが観測された。発光ピークには、500～600nmにEr<sup>3+</sup>イオンのf-f遷移に基づく輝線ピークが観測された。

【0043】

もちろん、この出願の発明は、以上の実施形態及び実施例によって限定されるものではない。原料の調製、モル比、作製条件などの細部については様々な態様が可能であることは言うまでもない。

【0044】

【発明の効果】

以上詳しく説明した通り、この出願の発明の希土類元素を付活させた酸窒化物蛍光体は

(9)

、その励起スペクトルの位置が、従来の酸化物蛍光体と比較して長波長側にシフトし、吸収ピークが、青色LEDが発する発光(450~500nm)に重なる。このため、この出願の発明により、青色LEDを光源とする白色LEDの高輝度化を可能とする、希土類元素を付活させた酸化物蛍光体が提供される。

日本国特許庁(JP)

【0045】

日本国特許庁(JP)

また、この出願の発明の希土類元素を付活させた酸化物蛍光体は、母体材料がアルファサイアロン熱及び機械的性質、さらに化学的安定性に優れる。したがって、この出願の発明により、厳しい環境下においても安定に動作可能な、すなわち耐光性に優れた、希土類元素を付活させた酸化物蛍光体が提供される。

【図面の簡単な説明】

【図1】

Eu<sup>2+</sup>イオンの付活量を変化させたCa-アルファサイアロン蛍光体の赤色発光に関する励起スペクトルを示したチャートである。

【図2】

Eu<sup>2+</sup>イオンの付活量を変化させたCa-アルファサイアロン蛍光体の発光スペクトルを示したチャートである。

【図3】

(a)(b)は、各々、Pr<sup>3+</sup>イオンを付活させたCa-アルファサイアロン蛍光体の励起スペクトル、発光スペクトルを示したチャートである。

【図4】

(a)(b)は、各々、Tb<sup>3+</sup>イオンを付活させたCa-アルファサイアロン蛍光体の励起スペクトル、発光スペクトルを示したチャートである。

【図5】

(a)(b)は、各々、Eu<sup>2+</sup>イオンとDy<sup>3+</sup>イオンをともに付活させたCa-アルファサイアロン蛍光体の励起スペクトル、発光スペクトルを示したチャートである。

【図6】

(a)(b)は、各々、Eu<sup>2+</sup>イオンを付活させたY-アルファサイアロン蛍光体の励起スペクトル、発光スペクトルを示したチャートである。

【図7】

(a)(b)は、各々、Yb<sup>2+</sup>アルファサイアロン蛍光体の励起スペクトル、発光スペクトルを示したチャートである。

【図8】

(a)(b)は、各々、Er<sup>3+</sup>アルファサイアロン蛍光体の励起スペクトル、発光スペクトルを示したチャートである。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**